

كيمياى الوقود الحفرى



الفحم



البترول



الغاز

المؤلف

O.P.GYPTA

ترجمة وتنقيح

مهندس استشارى

محمد أحمد السيد خليل

دار الكتب العلمية
للنشر والتوزيع
القاهرة

دار الكتب العلمية للنشر والتوزيع

٥ شارع الشيخ ريحان - عابدين - القاهرة

٢٧٩٥٤٢٢٩ ☎

www.sbh-egypt.com

e-mail : sbh@link.net

Scientific Book House

دار الكتب العلمية للنشر والتوزيع

٥ شارع الشيخ ريحان - عابدين - القاهرة

٢٧٩٥٤٢٢٩ ☎

www.sbh-egypt.com

e-mail : sbh@link.net

Scientific Book House

كيمياء الوقود الحفري

الفحم - البترول - الغاز

المؤلف

O.P. GYPTA

ترجمة وتنقيح

مهندس استشاري

محمد أحمد السيد خليل

الكتاب : كيمياء الوقود الحفري (الفحم-البترول-الغاز)
المؤلف : م. محمد أحمد خليل
الناشر : دار الكتب العلمية للنشر والتوزيع - القاهرة
المقاس : 24 X 17
عدد الصفحات : 438
الطبعة : الأولى
رقم الإيداع : 2009/7690
رسمك : 978 977 287 886 0

الإخراج الفني وتصميم الغلاف : جمال خليفة
المونتاج الفني : محمد حسنى

© حقوق النشر والطبع والتوزيع محفوظة لدار الكتب العلمية للنشر والتوزيع - 2009

لا يجوز نشر جزء من هذا الكتاب أو إعادة طبعه أو اختصاره بقصد الطباعة أو اختزان مادته العلمية أو نقله بأي طريقة سواء كانت إلكترونية أو ميكانيكية أو بالتصوير أو خلاف ذلك دون موافقة خطية من الناشر مقدماً .

دار الكتب العلمية للنشر والتوزيع

50 شارع الشيخ ربحان - عابدين - القاهرة

☎ 27948619 - 27954229

فاكس: 27928980

لمزيد من المعلومات يرجى زيارة موقعنا على الإنترنت

www.sbhegypt.org

e-mail : sbh@link.net

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

المقدمة

كيمياء الوقود الحفري (الفحم والبتروول والغاز) هي من الموضوعات ذات الأهمية الكبيرة للمهندسين والدارسين في مجالات الهندسة الكيميائية والميكانيكية والميتاليرجية. وقد شمل الكتاب :

1. مقدمة والتي شملت تقسيمات الوقود - تعاريف ومصطلحات- الوحدات وتحويلها.
 2. الباب الأول: والذي تم فيه تناول الوقود الصلب في عدد 14 فصل.
 3. الباب الثاني: حيث تم فيه تناول الوقود السائل في الفصول من 15 إلى 25.
 4. الباب الثالث: حيث تم فيه تناول الوقود الغازي في الفصول من 26 إلى الفصل 31.
 5. تم إضافة ملحق عن الغاز الطبيعي.
- وقد تم ترجمة هذا الكتاب وتنقيحه لإثراء المكتبة العربية بالإصدارات ذات الأهمية الكبيرة للتخصصات الهندسية في مجال الدراسة والتصميم والتنفيذ.

والله الموفق

مهندس إشتشاري

محمد أحمد السيد خليل

١. مقدمة: تقسيمات الوقود :

المادة التي تنتج حرارة تسمى وقود. الحرارة يمكن أن تنتج إما بالحرق أو بالانشطار أو الاندماج النووي. الحرارة الناتجة بالحرق يتم استخدامها إما مباشرة أو بتحويلها إلى طاقة ميكانيكية أو كهربائية. الوقود هو المصدر الرئيسى للطاقة فى الصناعة. الوقود الذى ينتج الحرارة بالحرق يسمى وقود (Fuels) وذلك الذى يطلق حرارة بالانشطار أو الاندماج يسمى الوقود النووى (Nuclear - Fuels).

يقسم الوقود إلى أربعة أقسام رئيسية وهى الحفري (Fossil)، المنتج الثانوى (By products)، الكيماوى (Chemical)، الوقود النووى (Nuclear fuels). من بين هذه فإن الأقسام الثلاثة الأولى تطلق حرارة بالحرق فى وجود الهواء أو الأكسجين. الوقود النووى يطلق الحرارة بالانشطار أو الاندماج النووى بتحويل الكتلة إلى طاقة. الوقود الحفري (Fossil) هو ذلك الوقود المشتق من المخلفات الحفرية من الحيوان والنبات ويوجد فى القشرة الأرضية مثل الفحم والبتروول والغاز الطبيعى.. الخ.

وقود المنتج الثانوى هو ذلك الناتج من عمليات صناعية وله طبيعة ثانوية. مثال لذلك، غاز فرن الكوك (Coke oven gas) وغاز الفرن العالى (Blast furnace)، تلك هو وقود الإنتاج الثانوى فى عمليات صناعة الكوك وصناعة الحديد.

الوقود الكيماوى ذو طبيعة غريبة وهو لا يستخدم عادة فى الاستخدامات التجارية. أمثلة لذلك الهيدرازين (Hydrazine) الذى هو وقود الصواريخ، نترات الأمونيوم والفلور.. الخ. الوقود النووى الذى يطلق الحرارة بالانشطار هو اليورانيوم، البلوتونيوم.. الخ. وتلك التى تطلق حرارة بالاندماج هى الديتيريوم، التريتيوم (وكلاهما من نظائر الهيدروجين). فى كلا الحالتين تتحول المادة إلى طاقة.

طبقاً لحالة وجود الوقود فإنه يمكن تقسيمه إلى الصلب والسائل والغازى. الوقود فى كل من التقسيمات العامة يتم تقسيمه إلى الوقود الأولى والوقود الثانوى. الوقود الأولى هو ذلك الذى يوجد فى الطبيعة مثل الفحم، الخشب، البترول، الغاز الطبيعى.. الخ. الوقود الثانوى هو ذلك المشتق من الوقود الأولى مثل الجازولين، الكيروسين الذى يشتق من البترول وغاز فرن الكوك المشتق من الفحم.. الخ.

كذلك فإنه يمكن تقسيم الوقود الثانوى إلى الوقود المصنع والوقود المنتج الثانوى (By product fuels) الوقود المصنع هو ذلك الذى يتم إعداده لغرض محدد مثال لذلك الكوك (الذى يستخدم فى صناعة الحديد)، الجازولين (بنزين السيارات) الذى يستخدم

لمحركات الاحتراق الداخلي، غاز الإنتاج (producer gas) الذى يستخدم فى التسخين الصناعى.. الخ. وقود المنتج الثانوى هو المنتج الجانبى الذى لا يمكن تجنبه فى عملية صناعية منتظمة مثل لباب (نقل) قصب السكر (Bag asse)، القار، غاز التكرير.. الخ. وقود الإنتاج الثانوى يساعد الصناعة فى ترشيد استخدام الوقود الأولى.

الجدول التالى يوضح بيان بتقسيمات الوقود الهام باستثناء الوقود النووى والكىماوى.

جدول تقسيم الوقود

التقسيم العام	وقود ثانوى		وقود أولى
	منتج جانبى	مصنع	طبيعى
صلب	فحم نباتى أو حيوانى مخلفات الأخشاب نقل قصب السكر حببيات الكوك مخلفات الحبوب	شبيه بالكوك كوك فحم نباتى أو حيوانى (Charcoal) قوالب الوقود من الفحم Briquette الفحم المسحوق Pulverised	خشب فحم
سائل	القطران - القار (Tar) القطران (Pitch) بنزين خام له خصائص مانعة للخيط (Benzol) مخلفات ماكينة لب الورق.	جازولين (بنزين السيارات) الكيروسين الكحول الوقود الغروى المازوت (Fuel Oil) النافتا (مزيج بترولى درجة غليانة بين 90 - 150 م) زيت نباتى	بترول
غازى	غاز الفرن العالى غاز فرن الكوك غاز تكرير الزيت غاز مخلفات الصرف الصحى	غاز الإنتاج غاز الماء غاز الماء المكربن غاز الفحم غاز الزيت غاز طبيعى مطور البيوتين البروبين الاستيلين الهيدروجين الغاز الطبيعى المسال	غاز طبيعى

2- تعاريف ومصطلحات:

1- درجة الفحم (Rank of coal): وهذا يبين درجة النضج للفحم - الفحم يتكون من مادة نباتية التي تحولت إلى الفحم خلال مراحل مختلفة من النضج للفحم وهي: الخشب الصخري نصف المتفحم أو فحم المستنقعات (Peat) اللجنين (الخشب) (Lignine) بتيوميني (Bituminous) الفحم الصلب أو فحم الانثرايت (Anthracite) وهو أعلا رتب الفحم نقاوة. لذلك فإن فحم المستنقعات هو الفحم الأدنى من ناحية النضج ولذلك فإنه يكون عند أدنى درجة. بينما فحم الانثرايت هو الفحم تام النضج ولذلك فيكون عند أعلا درجة - درجة الفحم تبين درجة النضج أو درجة التحول (Metamorphism).

التفحم (أو التحول) (Coalification or Metamorphism)

عملية تحول اللجنين إلى الأنثرايت تسمى التفحم أو تحول الفحم.

كربنة الفحم (Carbonisation Of Coal)

تسخين الفحم في معزل عن الهواء عند درجة حرارة عالية لإنتاج متبقى من الكوك، والقار والغاز تسمى كربنة الفحم.

تغويز الفحم (Gasification Of Coal)

تسخين الفحم مع كمية صغيرة غير كافية من الهواء زائد بخار الماء لإنتاج غاز غني في (CO) ، (H₂) يسمى تغويز الفحم. يتم ذلك لإنتاج الوقود الغازي من الوقود الصلب والسائل.

تكويك الفحم (Caking and Cocking of Coal):

عند كربنة مسحوق الفحم (أي تسخينه في معزل عن الهواء) فإنه يكون كتلة ممتدة بغير انتظام (Lumpy) في بعض الحالات. مثل هذا الفحم يسمى الفحم المكوك والظاهرة تسمى تكويك الفحم. عندما يكون المتبقى شديد الصلابة وقوى يسمى كوك.

عند كربنة الفحم، فإن فحم الكيك (Caking coal) يتمدد أولاً ثم ينكمش قليلاً تاركاً متبقى ضخم، ضعيف ومسامي، وعند كربنة فحم الكوك (Coking coal) فإنه يتمدد أولاً ينكمش بدرجة أكبر (أكثر من فحم الكيك) لتكوين متبقى مدمج جيداً، أقل مسامية نسبياً وأقوى. الكيك (Caking) يقابل معدل تسخين أبطأ بينما لتكويك (Coking) يقابل معدل

تسخين أسرع. كل فحم التكوين هو أساساً فحم بلتو معين (أعلى درجة من أنواع الفحم) فحم الكيك القوى يسمى فحم التكوين.

الفحم الغير مكوك :

هذا الفحم ، الذى لا ينصهر، مكونا كتلة غير منتظمة، ملتصقة / مدمجة هو الفحم الغير مكوك.

قاعدة التقرير لتحليل الفحم:

• الفحم الذى يتم إنتاجه من المنجم يسمى فحم المنجم. ولا يشمل أى معالجات مثل تصغير الحجم، التخلص من الرطوبة.. الخ.

• الذى استقبل: عند استقبال الفحم بواسطة المستهلك من المنجم، فإن التحاليل والخواص الأخرى يتم توضيحها على أساس الاستقبال. أثناء نقل الفحم من المنجم إلى المستهلك يحدث الكثير من التغيرات الطبيعية والكيميائية أثناء النقل والمعالجات مثل خفض الحجم، الغسيل، التعرض للعوامل الجوية.. الخ. لذلك فإن تحليل الفحم عند طرف المستهلك يقرر على أساس الاستقبال.

• التجفيف الهوائى: الفحم الخام الذى تم استخراج من المنجم يحدث له تجفيف بفعل الهواء والشمس أثناء التخزين، لذلك فإن محتواه من الرطوبة يختلف طبقاً للرطوبة ودرجة حرارة الهواء الجوى. فى الواقع، فإن البيانات على أساس الاستقبال وعلى أساس الجفاف قد تكون واحدة ذلك لأن الفحم يفقد رطوبته بسبب التعرض للهواء الجوى أثناء النقل والتخزين. ولكن للحصول على نتائج دقيقة ومقارنة فإنه يتم تعريض الفحم إلى جو صناعى وقياسى عند 40°م، 60% نسبة رطوبة للحصول على بيانات التجفيف الهوائى. حتى بعد التجفيف الهوائى فإن الفحم يحتوى بعض من الرطوبة.

• الفحم الجاف: عندما يتم إبعاد تأثير الرطوبة على أساس البيانات التحليلية عندئذ فإن تحليل الفحم يقرر أنه تام الجفاف.

• الجفاف والخلو من الرماد (Dry Ash free): تأثير الرماد والرطوبة فى الفحم يتم إبعاده بتقرير البيانات على أساس الجفاف والخلو من الرماد. هذه البيانات مقايسة لمقارنة الفحم النقى مع الفحم ذو المحتوى المنخفض من الرماد (>10%).

• الخلو من المواد المعدنية الجافة (Dry mineral matter free): بالنسبة للفحم ذو المحتوى العالى من الرماد (<10%)، فإن المحتوى من المواد المعدنية يكون حول

10% أكثر من المحتوى من الرماد. بينما بالنسبة للفحم ذو المحتوى المنخفض من الرماد، فإن المواد المعدنية يمكن اعتبارها أنها مساوية لمحتواه من الرماد. لذلك فبالنسبة للفحم ذو المحتوى العالى من الرماد، فإنه يمكن عمل مقارنة الفحم النقى إذا كانت التحاليل تمت على أساس الجفاف والخلو من المواد المعدنية بدلاً من الجفاف والخلو من الرماد.

الخلو من المواد المعدنية: (Mineral matter free)

تأثير المواد المعدنية الموجودة فى الفحم يتم أبعاده بتقرير البيان على أساس الخلو من المادة المعدنية. وهذا يشمل الرطوبة فى الفحم.

التحليل التقريرى للفحم : (Proximate analysis of coal)

التحليل التقريبي يعنى إيجاد النسبة بالوزن للرطوبة، والمواد المتطايرة، والكربون المثبت، الرماد فى الفحم. هذا التحليل يعطى المقدار التقريبي للمكونات الرئيسية للفحم ويفيد فى إقرار استخدامه لغرض معين.

التحليل النهائى للفحم : (Ultimate analysis of coal)

التحليل النهائى للفحم يعنى تعيين النسبة بالوزن الكربون، الهيدروجين، النيتروجين، والأكسجين، الكبريت للفحم النقى الخالى من الرطوبة ومن المكونات الغير عضوية. هذا التحليل يعطى المكونات الأولية للفحم ويفيد فى تصميم معدات حرق الفحم ولوازمها.

الاحتراق : (Combustion)

الاحتراق هو تفاعل كيميائى للوقود مع الأكسجين أو الهواء عند درجة حرارة مرتفعة لإنتاج حرارة (Exothermic reaction).

القيمة الحرارية أو القيمة السعرية : (Calorific value)

هى كمية الحرارة المنطلقة عند احتراق وحدة كمية من الوقود حيث تسمى القيمة الحرارية أو القيمة السعرية. وحدة القيمة الحرارية هى كيلو كالورى/الكيلو جرام للوقود الصلب والوقود السائل، كيلو كالورى/ نيوتن×متر مكعب للوقود الغازى. نيوتن × متر مكعب تعنى حجم الغاز بالمتر المكعب عند درجة الحرارة والضغط العادى الذى هو صفر درجة مئوية، 760 ملميمتر زئبق، نظراً لأن حجم الغازات يتغير بحساسية مع الضغط (قانون بويل) ومع درجة الحرارة (قانون شارل) لذلك فإن

كيمياء الوقود الحفري **مقدمة تقسيمات الوقود**
أحجامة تقدر عند مستوى الحرارة والضغط العادى بالنيوتن \times المتر المكعب للحصول على قياسات عيارية.

القيمة الحرارية الإجمالية أو أعلا قيمة تسخين .:

Gross calorific value or Higher heating value

القيمة الحرارية الإجمالية تتضمن أن الاحتراق يحدث عند ضغط ثابت وليس عند حجم ثابت. فى التعيين المعملى، يتم حرق الوقود الصلب والوقود السائل عند حجم ثابت ويتم حرق الوقود الغازى عند ضغط ثابت. فى الأفران، يحدث الاحتراق عند ضغط ثابت. الفرق فى القيمتين المتقابلتين يكون صغيراً. بالنسبة للفحم، القيمة الحرارية عند ضغط ثابت تزيد عن القيمة الحرارية عند حجم ثابت بحوالى 5.5 كيلو كالورى على الكيلو جرام.

صافى القيمة الحرارية أو القيمة الحرارية المنخفضة:

Net calorific value or lower heating value:

صافى القيمة الحرارية أو القيمة الحرارية المنخفضة عند ثبات الحجم هى كمية الحرارة المنتجة عند حرق وحدة كمية من الوقود عند حجم ثابت فى الأكسجين المشبع ببخار الماء، المادة الأصلية، والمنتجات النهائية للحرق لكونها عند درجة حرارة قياسية (25°م) والماء المنتج من الوقود كونه فى حالة بخار. لذلك فإن صافى القيمة الحرارية أقل من القيمة الحرارية الإجمالية بكمية تقابل حرارة التكثيف لبخار الماء، والتي هى عند 25°م تكون 583.5 كيلو كالورى/ الكيلو جرام من الماء على أساس هيدروجين الماء يساوى 5.252 كيلو كالورى/ كيلو جرام أو 468.9 كيلو كالورى/نيوتن \times متر مكعب للهيدروجين. فإن المعادلة الآتية تستخدم لحساب صافى القيمة الحرارية من إجمالى القيمة الحرارية لكل من الوقود الصلب والوقود السائل تقريباً.

$$C_N = C_G - 53H$$

حيث :

C_N و C_G = صافى وإجمالى القيمة الحرارية بالكيلو كالورى/ الكيلو جرام

H = نسبة الهيدروجين فى الفحم، بما فيه هيدروجين الرطوبة وهيدروجين ماء النميؤ للمواد المعدنية.

بالنسبة للوقود الغازى تكون المعادلة كالتى :

$$C_N = C_G - 4.7v$$

حيث :

C_N و C_G = صافى وإجمالى القيمة الحرارية بالكيلو كالورى/ نيوتن فى المتر المكعب، على التوالى.

v = النسبة الحجميه (مقدار H_2) لكل الهيدروجين للوقود الغازى، بما فيه الهيدروجين المتحصل عليه من مكونات أخرى قابلة للاحتراق.

صافى القيمة الحرارية عند ضغط ثابت تعنى أن الحرق يحدث عند ضغط ثابت وليس عند حجم ثابت.

الغاز العادم (Flue gas):

الغاز العادم هو المنتجات الغازية لحرق الوقود.

الوقود الغازى: (Fuel gas)

كل الوقود الغازى الذى يحرق لتسخين الأفران. الوقود الغازى عند حرقه ينتج غازات عادمة.

الطاقة الحرارية والحرارة النوعية :

Thermal capacity (Heat capacity) and specific heat

الطاقة الحرارية لمادة معينة تعرف بأنها كمية الحرارة (كيلو كالورى) اللازمة لرفع درجة حرارة وحدة الوزن (كجرام) للمادة 1°م (من 15°م إلى 16°م كمثال).
الحرارة النوعية لمادة معينة هى نسبة الطاقة الحرارية لتلك المادة إلى الطاقة الحرارية للماء.

الحرارة النوعية هى واحد عند 15.5°م.

كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة كتل متساوية من مواد مختلفة إلى نفس المستوى لدرجة الحرارة تكون مختلفة ذلك لاختلاف حرارتها النوعية.

الحرارة النوعية تزداد بزيادة درجة الحرارة للمواد. متوسط الحرارة النوعية.

(Mean specific heat) هو القيمة المتوسطة للحرارة النوعية بين مستويين لدرجة الحرارة.

بالنسبة للغازات، يوجد قيمتين للحرارات النوعية وهما الحرارة النوعية عند

الضغط الثابت (CP) والحرارة النوعية عند الحجم الثابت (CV). يوجد اختلاف بين

مقدمة تقسيمات الوقود كيميائى الوقود الحفري

هاتين القيمتين ($C_p > C_v$) ذلك لأن المكافئ الحرارى لشغل التمدد الذى يكون سببه زيادة فى الحجم الناتج عند ارتفاع درجة الحرارة.

المحتوى الحرارى (Heat content)

المحتوى الحرارى هى الحرارة المحتواه عند درجة حرارة معينة أعلا من درجة حرارة ثابتة، معطاة (Datum). يتم حسابها بضرب الوزن للمادة فى متوسط الحرارة النوعية فى الفرق فى درجة الحرارة.

قانون بويل: Boyle's law

حجم كمية معينة من الغاز عند درجة حرارة ثابتة يتغير على عكس الضغط المطلق

$$V \propto 1/P \text{ or } P_1V_1 = P_2V_2 \text{ أى}$$

قانون شارل (Charles's law)

حجم كتلة معينة من الغاز يتغير مباشرة مع درجة الحرارة المطلقة

$$V \propto T \text{ or } V_1T_2 = V_2T_1 \text{ أى}$$

كيلو مول : (Kilo mol)

الكيلو مول هو تلك الكمية التى وزنها بالكيلو جرام هو نفس العدد مثل عدد الوزن الجزئى.

$$\text{كيلو مول (كيلو جزئى)} = \frac{\text{وزن المادة بالكيلو جرام}}{\text{الوزن الجزئى للمادة}}$$

قانون دالتون للضغط الجزئى : (Dalton's law of partial pressure)

الضغط الكلى لأى خليط غازى يساوى مجموع الضغط لكل منها (يسمى الضغط الجزئى). الضغط الجزئى لأى مكون يتناسب مع تركيزه فى الخليط الغازى.

الغاز المشبع: (salurated gas)

فى خليط من بخار الماء وأى غاز آخر فإن كل منهما يفرز ضغطاً يتناسب مع نسبته بالحجم وحيث أن الماء له ضغط بخار محدد عند درجات الحرارة المختلفة، فإن تركيز بخار الماء فى الماء يكون محدوداً. عند الوصول إلى حد بخار الماء هذا فإن الغاز يقال له أنه مشبع.

نقطة الندى للغاز : (Dew point of gas)

فى الغاز المشبع أى خفض فى درجة الحرارة (عند ضغط معين) بسبب التكثف (يتكون الندى) لبخار الماء الموجود فيه. درجة الحرارة التى عندها تظهر أول نقطة

من الماء المكثف هي نقطة الندى للغاز، في الواقع، التكثف يمكن أن يحدث بزيادة الضغط كذلك.

رطوبة الغاز : (Humidity of gas)

كمية بخار الماء الموجودة في الغاز ترتبط برطوبة الغاز - الغاز الذي يكون تمام التشبع ببخار الماء له نسبة رطوبة 100%، إذا كان التشبع هو 50% فقط فإنه يكون له رطوبة 50%.

درجة حرارة الاشتعال: (Ignition temperature)

درجة حرارة الاشتعال هي أدنى درجة حرارة التي عندها يشتعل الوقود في جو مؤكسد بدون أي مصدر خارجي للهب.

نقطة الحريق : (Fire point)

نقطة الحريق هي أدنى درجة حرارة التي عندها بخار الوقود السائل ينتج لهباً مستمراً عند التعرض للهب بدلاً من اللهب اللحظي. نقطة الحريق أعلا من نقطة الوميض.

التكسير (Cracking) :

تكسير الجزيئات الكبيرة للوقود إلى جزيئات صغيرة باستخدام الحرارة يسمى التكسير.

تحليل أورسات: (Orsat Analysis)

تعيين نسبة ثاني أكسيد الكربون، أول أكسيد الكربون، الأكسجين، النيتروجين، في الغاز العادم باستخدام جهاز أورسات يسمى تحليل أورسات.

درجة حرارة اللهب النظرية: (Theoretical Flame Temperature)

درجة حرارة اللهب النظرية هي درجة الحرارة نتيجة نواتج الاحتراق للوقود عندما لا يكون هناك فقد في الحرارة في المجال المحيط. زيادة درجة حرارة اللهب للوقود، يعنى أنه جيد حيث يوفر كفاءة حرارية عالية.

رقم الأوكتين: (Octane number)

رقم الأوكتين هو معيار عدم الخبط (Anti knock rating) للجازولين (بنزين السيارات). وهو يساوى نسبة الحجم لـ (Iso-octane) في خليط من الأيزو أوكتين،

كيمياء الوقود الحفري

مقدمة تقسيمات الوقود

N-Heptane الذي يعطى نفس الخبط مثل الجازولين تحت الاختبار عند الحرق فى محرك اختبار قياسى. كلما زاد رقم الأوكتين كلما كان نوع وقود الجازولين أفضل.

رقم السيتين : (Cetane number)

رقم السيتين يبين نوعية الاشتعال (Ignition) ومعيار عدم الخبط لوقود الديزل. وهو النسبة الحجمية لمادة (Cetane) فى خليط من السيتين (Alpha methyl naphthalene) الذى يعطى نفس تأخير الإشعال مثل الديزل تحت الاختبار عند الحرق فى محرك ديزل قياسى وفى ظروف قياسية. زيادة رقم السيتين للديزل يعنى أن الديزل يكون أفضل.

نقطة الصب : (Pour point)

نقطة الصب هى أدنى درجة حرارة التى عندها الوقود السائل سوف لا يمكن صبه ولا يتدفق عند التبريد عند ظروف معينة. عند زيادة التبريد أقل من نقطة الصب سوف لا يتدفق ويتجمد. هذا له أهمية فى حالات تداول الوقود السائل فى المناخ البارد.

1- الوحدات وتحويلها :

واحد أنجسترون (A°)	= 10^{-8} سم
واحد ميكرون (μ)	= 10^{-4} سم
واحد بوصة	= 2.54 سم
واحد قدم	= 12 بوصة = 30.48 سم
واحد متر	= 3.28 قدم
5 ميل	= 8 كيلو متر

2- المساحة :

واحد بوصة مربعة	= 6.45 سم^2
واحد متر مربع	= 10.76 قدم مربع = 1550 بوصة مربعة
واحد قدم مربع	= 0.0929 متر مربع

3- الحجم :

بوصة مكعبة	= 16.39 سم^3
قدم مكعب	= 8.32 لتر = 0.02832 متر مكعب
واحد لتر	= 1000 سم^3
جالون المملكة المتحدة (Imperial gallon)	= 4.546 لتر = 1.201 جالون أمريكى

واحد جالون أمريكي	= 3.785 لتر = 0.833 جالون إنجليزي
واحد برميل أمريكي	= 0.159 متر مكعب
كيلو لتر	= 5.615 قدم مكعب = 34.9 جالون إنجليزي
	= 42 جالون أمريكي
واحد متر مكعب	= 35.3148 قدم مكعب
واحد قدم مكعب	= 0.028317 متر مكعب
واحد نقطة (I point)	= 0.5682 لتر = 8/1 جالون إنجليزي

4- الكتلة :

واحد جرام	= 15.432 حبة (Grains)
واحد حبة	= 0.0648 جرام
واحد رطل	= 453.6 جرام = 7000 حبة
واحد طن (طويل) إنجليزي	= 2240 رطل = 1.12 طن (قصير) أمريكي = 1.016 طن متري
واحد طن قصير (أمريكي)	= 2000 رطل = 0.8929 طن طويل
	= 0.9072 طن متري
واحد طن متري	= 1000 كجرام = 2204.6 رطل
واحد رطل	= 16 أوقية
واحد أوقية	= 28.35 جرام

5- الكثافة والتركيز :

واحد جرام /سم ³	= 62.4 رطل/القدم المكعب = 10.022 رطل/جالون
واحد كيلو جرام/م ³	= 0.625 رطل /القدم المكعب
واحد رطل/القدم المكعب	= 16.02 كجرام/متر مكعب

6- الضغط: Pressure

واحد ضغط جوى عند صفر 5م	= 760 ملليمتر زئبق = 29.92 بوصة زئبق
	= 34 قدم ماء = 10033 ملليمتر عامود ماء
	= 1.033 كيلو جرام/سم ²
	= 14.7 رطل/البوصة المربعة
	= 14/2 رطل/البوصة المربعة
	= 0.07031 كجرام/سم ²
	= 1.87 ملليمتر زئبق = 0.07351 بوصة زئبق
واحد كجرام/سم ²	
واحد رطل/البوصة المربعة	
واحد بوصة لعداد المياه	

7- درجة الحرارة :

التحويل من درجة حرارة فهرنهايت (F°) إلى درجة حرارة سينتجراد (C°).
وبالعكس يتم طبقاً للمعادلة الآتية :

$$C/5 = F-32 /9$$

حيث يمكن إتباع الآتى :

$$^{\circ}C = (^{\circ}F - 32) \times 5/9$$

$$^{\circ}F = ^{\circ}C \times 9/5 + 32$$

$$^{\circ}C + 273 = (^{\circ}K) \text{ } ^{\circ}\text{kelvin} = (^{\circ}A) \text{ درجة حرارة مطلقة}$$

$$^{\circ}F + 460 = ^{\circ}\text{Rankine} = \text{مطلقة } ^{\circ}F$$

8- الحرارة، الشغل والقوة : (Heat, work and power)

واحد كيلو كالورى	= 3.968 وحدة حرارية (Btu)
	= 3087 رطل قدم = 4186 جول
واحد وحدة حرارية 1 Btu	= 252 كالورى = 0.252 كيلو كالورى
	= 778 رطل قدم = 0.556 CHU
(CHU) الوحدة المئوية للحرارية (Centigrade heat unit)	= 1055 جول = $10^4 \times 2931$ كيلوات ساعة
واحد جول	= واحد وات ثانية = 10.000.000 ارج
واحد CHU	= 1.8 Btu = 0.453 كيلو كالورى
واحد تيرم (1 Therm)	= 155.555 Btu
	= 25200 كيلو كالورى
	= 29.31 كيلوات ساعة
واحد حصان (1hp)	= 746 وات
1mW	= 10^6 وات = 1000 كيلوات
1Kwh	= 134 hp = $10^6 \times 3.6$ جول
	= 860 كيلو كالورى
	= 3412 Btu
واحد حصان (ph)	= 0.746 كيلوات ساعة (Kwh)
	= 746 وات ساعة
	= 550 رطل \times قدم/الثانية
واحد وات	= 3.413 وحدة حرارية Btu/الساعة

= 778.3 قدم رطل

مكافئ جول

9- معدل الانتقال الحرارى :

واحد (Btu) قدم مربع × الساعة = 2.712 كيلو كالورى/متر مربع × الساعة
 واحد كيلو كالورى/متر مربع × الساعة = 0.3687 (Btu) قدم مربع × الساعة
 واحد (Btu) بوصة مربعة × الساعة = 390.6 كيلو كالورى/متر مربع × الساعة

10- التوصيل الحرارى (Thermal Conductivity)

واحد وحدة حرارية (Btu) قدم مربع × الساعة × درجة فهرنهايت (°F) / السمك بالبوصة
 = 0.124 كيلو كالورى / متر مربع × الساعة 5م/المتر
 = 0.344 كالورى/سم. ثانية 5م.
 واحد (Btu) قدم مربع ساعة. °F /القدم = 1.488 كيلو كالورى/م2 ساعة 5م/متر
 واحد كيلو كالورى/المتر. ساعة. 5م
 = 0.672 وحدة (Btu) قدم ساعة × درجة فهرنهايت °F
 واحد كالورى/سم. ثانية. درجة مئوية
 = 360 كيلو كالورى/ المتر × الساعة × درجة مئوية (5م)
 = 242 (Btu) قدم × ساعة × °F

11- معامل الانتقال الحرارى :

واحد كيلو كالورى/ المتر المربع × الساعة × 5م
 = 0.2048 (Btu) قدم مربع × الساعة × °F
 واحد (Btu) قدم مربع × الساعة × °F
 = 4.88 كيلو كالورى/5م × الساعة × 5م.

12- القيمة الحرارية : Calorific Value

واحد كيلو كالورى/ كجرام = 1.8 (Btu) /الرطل.
 واحد (Btu) /الرطل = 0.555 كيلو كالورى/الكيلو جرام
 واحد (Btu) قدم مكعب = 8.9 كيلو كالورى/N متر مكعب
 واحد كيلو كالورى/Nm³ = 0.1124 N/Btu قدم مكعب
 واحد ثرم/جالون إنجليزى = 5543.3 كيلو كالورى/اللتر
 10000 كيلو كالورى/اللتر = 1.804 ثيرم/جالون إنجليزى

13- اللزوجة المطلقة أو الحركية

Absolute (or dynamic) viscosity

واحد بواز (1 Poise) = واحد جرام/سم.ثانية = 0.01 كيلو جرام قدم ثانية/متر مربع

واحد بواز = 100 سنتى بواز

واحد جيلو جرام قدم ثانية/ المتر المربع = 98 بواز = 0.205 رطل قدم/ثانية/قدم مربع

14- لزوجة المائع مقسومة على كثافته والانتشار الحرارى :

Kinematic viscosity and thermal diffusivity

(Stokes law) = (قانون ستوك فى اللزوجة وترسب للجسيمات الكربونية)

واحد ستوك = واحد سم²/الثانية

= 100 سنتى ستوك

= 0.36 متر مربع/الساعة = 3.875 قدم مربع/الساعة

واحد متر مربع/الساعة = 2.78 ستوك = 10.76 قدم مربع/الساعة

واحد قدم مربع/الساعة = 0.26 ستوك = 0.09 متر مربع/ للساعة

الباب الأول

1

الوقوف الصليب

الفصل الأول

الخشب، الفحم النباتي، الخشب نصف متفحم (فحم المستنقعات)

Wood, Wood Charcoal and Peat

1

1- الخشب :

الخشب وقود منزلي يستخدم في البلاد الاستوائية حيث وفرة الغابات وحيث أنواع الوقود الأخرى ليس من السهل الحصول عليها بأسعار مناسبة.

المكونات الرئيسية القابلة للاحتراق في الخشب هي السيليلوز واللجنين والتي هي مركبات الكربون والهيدروجين والأكسجين. مواد أخرى قابلة للاحتراق ولكن نسبتها قليلة وهي الراتنج والمواد الشمعية (Resin and Waxes). المكون الرئيسي في الخشب الغير قابل للاشتعال هو الماء والذي يوجد بنسبة حتى 25-50% في الخشب الطازج حديث القطع. عادة يستخدم الخشب بعد الجفاف في الهواء حتى تكون نسبة المياه من 10 - 15%.

رغم أن محتوى الخشب من الرماد منخفض جداً (أقل من 1%) ولكن بسبب محتواه العالي من الأكسجين (حتى 45%) فإن قيمته الحرارية تكون منخفضة جداً (4000 - 5000 كيلو كالوري / الكيلو جرام).

مكونات وخواص الخشب الصلب الجاف بفعل الهواء الجوى :

التحليل التقريبي :

السيليلوز	= 50%	اللجنين	= 30%
الراتنج + الشمع	= 2%	الرطوبة	= 15%
المواد القابلة للذوبان في الماء	= 2.5%	الرماد	= 0.5%
الكثافة 650 كيلو جرام/ المتر المكعب		القيمة الحرارية =	
الكربون	= 50%	4500 كيلو كالوري/كيلو جرام	
الأكسجين	= 44%	الهيدروجين	= 6%

خصائص الحرق للخشب :

يمكن اشتعاله بسهولة.

القطع الصغيرة من الخشب تحترق أسرع مقارنة بالقطع الكبيرة. في حالة القطع الكبيرة تتكون طبقات من الرماد شبه المنصهر على السطح وبذا يمنع حدوث الاحتراق الحر.

في حالة الحرق مع الوفرة من الهواء فإنه يحترق بلهب طويل غير مدخن. نشارة الخشب، برادة الخشب تحترق بسهولة وبسرعة بالإضافة إلى أنه يمكن جعله في شكل القالب بدون مادة رباط بالضغط العالي.

استخدام الفحم:

يستخدم الخشب كوقود في كثير من الدول النامية، واستخدامه الرئيسي هو في صناعة الأثاث. كذلك يستخدم الخشب لإنتاج الفحم النباتي وذلك بكرنته أو بتقطيره الإتلافي. وكذلك لإنتاج الغاز وذلك بعملية التغويز (Gasification).

2. الفحم النباتي : Wood Charcoal

الفحم النباتي الذي يسمى (Charcoal) يتم تصنيعه بكرينة (التقطير الإتلافي، أي التسخين في معزل عن الهواء) للخشب عند 600°م

التغيرات الطبيعية والكيميائية أثناء كرينة الخشب :

الآتي المراحل الأربع المصاحبة لكرينة الفحم.

- عند الوصول إلى درجة حرارة 100-120°م يتم التخلص من رطوبة الخشب.
- عند 275°م يحدث تحلل أولي للخشب بما ينتج عنه تكون القليل من غاز التقطير المحتوي على الماء وحامض الأسيتيك.
- التقطير النشط للخشب يحدث ما بعد 350°م لحين أن تكون العملية منتجة للحرارة (Exothermic) منتجة منتجات سائلة (مثل حامض الأسيتيك، الكحول الميثيلي، القار، Pyroligneous Acid..الخ). ومنتجات غازية محتوية على أول أكسيد الكربون، ثاني أكسيد الكربون، النيتروجين، الهيدروجين، الهيدروكربونات..الخ.
- من 350 إلى 600°م، انبعاث بطيء للمواد المتطايرة المتبقية (أي الغازات) من الخشب/ الفحم النباتي التي تركت في المرحلة الثالثة.

نواتج كرينة الخشب (Products of wood carbonization)

الفحم النباتي هو المنتج بعد كرينة الخشب. يتم تبريد الغازات الساخنة لفصل غاز الخشب (wood gas) والسائل إلى طبقتين. الطبقة العليا للسائل هي حامض الخشب الحراري (Pyroligneous Acid) والمستوى السفلي هو قار الخشب (wood tar). حامض

الخشب الحراري عبارة عن محلول مائي من الأسيتون، الكحول الميثيلي، وأساساً الأسيتون وكحول الخشب (wood spirit). يمكن تقطير قار الفحم بفصل الكثير من الكيماويات. هذا بجانب أنه يستخدم كدعم لوقود التسخين. عادة الخشب الكثيف الناجح يعطى فحم نباتي كثيف عند الكربنة.

جدول (1/1) منتجات كربنة الخشب

المنتج	النسبة % بالتجفيف الهوائي
فحم نباتي	30
حامض استيك	8
كحول الخشب	15 38
ماء	15
قار الخشب	10
غاز الخشب	22

خطة كربنة الخشب :

تتم كربنة الخشب في حفر مكشوفة (طريقة أولية، والتي ألغيت حالياً) في أفران أو قمائن، أوفى بوتقات معدنية. الحفر والأفران تكون موجودة في الغابات أما المعوجات فتكون في المصانع.

في الكربنة بالحفر المكشوفة يتم حرق الخشب في أكوام كبيرة مع محدودية الهواء. ناتج الفحم (Charcoal) هو 20% والذي يكون من نوعية متدنية. بجانب المنتجات الجانبية من الغازات والسوائل التي تفقد في الجو والتي لا يمكن استعادتها. كذلك فإن الفحم الناتج عن حرق الخشب في الأفران المنزلية يقع تحت هذه النوعية.

في أفران الفحم كذلك يكون الفحم النباتي هو المنتج الوحيد (ذو نوعية جيدة وإنتاجية أفضل) حيث الغازات والسوائل المنتجة لا يمكن استعادتها. الفرن يكون في شكل القطع المكافئ (Parabolic) وأبعاده هي:

القطر = 3 متر، الارتفاع = 2.5 متر والطاقة = 30 متر مكعب من شحنة الخشب.

يتم وضع الخشب على الأرض مع توفير مرور مركزي واحد الذي يعمل كمدخنة و مرور أفقي واحد عند القاع لإدخال اللهب إلى المركز. يتم تغطية الفرن (Kiln) بطبقة سميكة من الحشائش والأوراق.. الخ. ثم بعد ذلك طلاءها بخليط من مادة التربة وأتربة الفحم. يتم الحرق الأولي بالحشائش والأغصان ثم يتم الحرق الجزئي للخشب لتوفير الحرارة للعملية. زمن الكربنة هو 7-10 يوم. بعد ذلك، يتم إغماد اللهب بالماء ويسمح للفرن بالتبريد لمدة أسبوع على الأقل قبل أخذ الفحم النباتي.

الكربنة في المعوجات المعدنية تتم عند درجة حرارة منخفضة (350°م). البوتقات يمكن أن تكون واحدة من أربعة أنواع:

- التسخين الخارجى للمعوجات التى تستخدم على دفعات (Batch)
- التسخين الخارجى للمعوجات التى تستخدم باستمرار.
- التسخين الداخلى للمعوجات الرأسية التى تعمل على دفعات.
- التسخين الداخلى للمعوجات الرأسية التى تعمل باستمرار.

معظم التصميمات الحديثة تكون بالمعوجات ذات التسخين الداخلى التى تستخدم التدوير بالدفع (Forced circulation) للغازات الخاملة الساخنة التى تنتج أثناء الكربنة. بجانب، استخدام التداول الكفؤ الميكانيكى للخشب والفحم ولها كفاءة حرارية عالية.

خصائص كربنة الفحم عند درجة حرارة منخفضة هي:

- إنتاجية الفحم الثنائى عالية (35%).
 - المحتوى من الرماد فى الفحم يكون منخفضاً (أقل من 2.5%).
 - المواد المتطايرة فى الفحم تكون مرتفعة (حتى 15%)، لذلك، يمكن حرقها بسهولة بمعدلات بطيئة.
 - القدرة الحرارية للفحم عالية (7500 كيلو كالورى/ الكيلو جرام).
 - الفحم المنتج له قدرة عالية لادمصاص (adsorption) البخار.
- كربنة الخشب عند درجة الحرارة العالية:

High temp carbonization of wood

وهذه تتم أساساً لإنتاج غاز الاستصباح (Town gas) والكيمائيات بجانب الفحم النباتى. درجة حرارة الكربنة هي من 1000 - 1200°م. بجانب غاز الاستصباح (الذى يمكن استخدامه فى تسخين الأفران المنزلية) فإن الكيمائيات السائلة الثمينة مثل (Creosote) الذى يستخدم فى حفظ الأخشاب، التربينتين، الزيوت الخفيفة والثقيلة يتم إنتاجها. خواص المنتج هي كالتالى :

إنتاج الفحم النباتى = 25%

القيمة الحرارية للفحم = 8000 كيلو كالورى/ الكيلو جرام

إنتاج الغاز = 850 متر مكعب غاز/ الطن من الخشب الجاف

القيمة الحرارية الكلية للغاز = 3000 كيلو كالورى/ المتر المكعب

مكونات الغاز :

$$\text{CO}_2 = 13\%$$

$$\text{هيدروكربونات غير مشبعة} = 2\%$$

$$\text{CO} = 24\%$$

$$\text{CH}_4 = 15\%$$

$$\text{N}_2 = 1\%$$

$$\text{H}_2 = 45\%$$

استخدامات الفحم النباتي:

نظراً لضخامة مساحته السطحية النوعية (150 - 450 متر مكعب/ الجرام) وطبيعة خفة الوزن والمسامية، فإنه يستخدم في إزالة المواد الملونة والمواد البغيضة من المحاليل، الغازات، المنتجات البترولية.. الخ وذلك بالإقزاز على سطحها.

يمكن استخدامه كمادة خام في عملية التغويز لإنتاج غاز الاستصباح الذي يستخدم في التدخين المنزلي والصناعي. في أثناء الحرب العالمية الثانية استخدم غاز الاستصباح هذا كوقود للمركبات في كثير من الدول.

كما يستخدم كوقود نظيف في التدفئة المنزلية ولكنه مكلف.

في الماضي استخدم في الأفران الميثاليرجية ولكن تم استبداله حالياً بفحم الكوك.

وهو يستخدم على نطاق واسع كوقود للحداة وفي أفران تشكيل المعادن.

وهو المادة الخام في صناعة (Carbon Disulphide).

وهو يستخدم أساساً كوقود منزلي في بعض الدول (مثل الهند).

مميزات الفحم النباتي كوقود:

- له مساحة سطحية نوعية عالية جداً مقارنة بالفحم الحجري (Coal) (20 - 200 متر مربع/ الجرام).

- محتواه من الرماد منخفض جداً (أقل من 3%)

- قيمته الحرارية مرتفعة (7500 - 8000 كيلو كالوري/ الكيلو جرام)

عيوب الفحم النباتي كوقود:

قوته الميكانيكية ضعيفة جداً، لذلك فإنه يتفتت إلى مسحوق في العملية بما يسهل من اكتساحه في تيار الغازات وكذلك فإنه يمكن أن يمنع التدفق المطلوب للغازات في الفرن.

تغويز الخشب : (Gasification of wood)

خاصة، الخشب الصلب (Hard wood) يتم تغويزه في وجود البخار والهواء لإنتاج غاز الاستصباح. غاز الاستصباح هذا يمكن استخدامه كوقود أو في تخليق الأمونيا (بإزالة الهيدروجين منه).

إنتاجية الغاز = 15000 متر مكعب/ الطن من الخشب الخام.

القيمة الحرارية لغاز الخشب = 1500 كيلو كالورى/ المتر المكعب.

مكونات غاز الخشب = $\text{CO}_2 = 9\%$ ، $\text{CO} = 25\%$.

$\text{H}_2 = 15\%$ ، $\text{CH}_4 = 3\%$ ، $\text{N}_2 = 48\%$.

3- الخشب نصف متفحم (فحم المستنقعات) : (Peat)

الخشب نصف متفحم هو المرحلة الأولى في تكوين الفحم من الخشب (سيليلوز). وهو ليس فحماً تحديداً ويمكن وصفه بأنه فحم غير تام النضج. وقد تكون من خلال التحلل التدريجى للمادة النباتية فى الأماكن الرطبة. وهو يبدو بنى فاتح عند السطح لرواسب فحم المستنقعات ولكن مع زيادة العمق يصبح اللون قاتماً ويختفى البناء النباتى.

مكونات وخصائص فحم المستنقعات:

فحم المستنقعات يتغير من مكان لآخر طبقاً لطبيعة أصل المادة النباتية، العمق فى الرواسب والعمر. فحم المستنقعات يحتوى على حوالى 90% رطوبة، 10% مادة صلبة فقط ذلك عند استخراجة حديثاً. لذلك، فإنه لا يمكن استخدامه بدون التجفيف فى الهواء لخفض المحتوى من الرطوبة إلى 30% أو أقل.

قيمته الحرارية منخفضة لوجود المحتوى من الرطوبة ولكنها أعلا قليلا من الخشب. المكونات لفحم المستنقعات المستخرجة حديثاً هى:

الرطوبة = 85% ، مادة متطايرة = 8% ، كربون مثبت = 4% ، رماد = 3% ، القيمة الحرارية = 650 كيلو كالورى/ الكيلو جرام.

بعد ذلك يتم تخفيف فحم المستنقعات بتعرضه للشمس وذلك قبل الاستخدام النهائى. مكوناته على أساس الجفاف هى:

الرطوبة = 20% ، الكربون المثبت = 25% ، مادة متطايرة = 50% ، القيمة الحرارية = 5000 كيلو كالورى/ الكيلو جرام.

المكونات على أساس الخلو من الرماد هي :

كربون = 55%، هيدروجين = 6%، أكسجين = 35% نيتروجين = 3%،
كبريت = 1%، القيمة الحرارية = 5000 كيلو كالوري/ كيلو جرام.

وجود فحم المستنقعات :

لدى روسيا أضخم رواسب لفحم المستنقعات (60% من احتياطي العالم). هذا إلى
أنه يوجد في ألمانيا، فنلندا، بولندا، أمريكا، السويد، النرويج، أيرلندا.

فحم المستنقعات يتم استخراجها بالتقطيع اليدوي وكذلك بالحفر الميكانيكي. التجفيف
الهوائي لفحم المستنقعات قد يتطلب من 40 - 50 يوم.

خصائص الحرق لفحم المستنقعات:

- يوفر درجة حرارة منخفضة للفرن وانخفاض الكفاءة بسبب انخفاض قيمته
الحرارية.

- كثافته الكلية منخفضة جداً 300 كيلو جرام/ المتر المكعب (مقارنة بالفحم
الحجري الذي له 700 كيلو جرام/ المتر المكعب. لذلك فإن تكاليف نقله
تكون مرتفعة حيث يشغل حجم كبير لوحدة الوزن. بجانب، زيادة متطلبات
حجم التخزين.

- طبيعته الهشة تسبب الفقد عند التداول قبل الحرق.

كربنة فحم المستنقعات عند درجة الحرارة المنخفضة:

فحم المستنقعات الذي تم تجفيفه في الشمس الذي يحتوى على 20% رطوبة يتم
تسخينه في معزل عن الهواء (كربنته) عند 400°م لإنتاج القار، الغاز، الفحم النباتي
(Peat charcoal)، حصيلة الكربنة عند درجة الحرارة المنخفضة لفحم المستنقعات ذو
الشجيرات المدمجة هي كالاتي :

فحم نباتي = 33%، قار = 5%، ماء = 42%، غاز = 20% . القار المنتج يمكن
فصله إلى شمع البارافين، زيت إضاءة، زيت كريوزوت (Creosote) الذي يشبه
كريوزوت الخشب. الماء المنتج يحتوى الأمونيا، أسيتات الكالسيوم وميثيل الكحول.

الغاز يمكن استخدامه لتسخين الأفران.

جدول (1/2) تحليل مقارن للفحم النباتي من فحم المستنقعات ومن الخشب:

فحم نباتي من الأخشاب	فحم نباتي من فحم المستنقعات	
85	84	الكربون %
3	2	هيدروجين %
3.5	8	أكسجين + نيتروجين %
2.5	3	رماد %
6	3	رطوبة %
7500	7000	قيمة حرارية، كيلو كالورى/ الكيلو جرام

تغويز فحم المستنقعات : (Gasification of peat)

يتم تغويز فحم المستنقعات فى وجود البخار والهواء لإنتاج غاز الاستصباح. متطلبات البخار منخفضة جداً مقارنة بالفحم الحجري نظراً لأن فحم المستنقعات يحتوى على رطوبة كافية. الغاز المنتج مناسب جداً لمحركات الغاز. يمكن استعادة النوعية الجيدة من الأمونيا من الغاز. مكونات الغاز هي كالتالى :

$\text{CO}_2 = 13\%$ ، $\text{CO} = 18\%$ ، $\text{H}_2 = 11\%$ ، $\text{CH}_4 = 2.5\%$ ، $\text{N}_2 = 55.5\%$ ، القيمة الحرارية للغاز = 1000 كيلو كالورى/ كيلو جرام، إنتاجية الغاز = 2500 متر مكعب/طن من فحم المستنقعات.

استخدام فحم المستنقعات :

يستخدم كوقود منزلى فى بريطانيا، كما أنه يستخدم لإنتاج البخار وتوليد الطاقة خاصة فى الاتحاد السوفيتى (سابقاً). يتم تغويزه لإنتاج غاز الاستصباح وكربنته لإنتاج الفحم النباتي والمنتجات الجانبية. كما أنه يستخدم كسماد أو فى صناعة السماد.

الفصل الثاني

أصل ومكونات وخصائص الفحم الحجري

(Coal)

2

أصل الفحم الحجري :

الفحم الحجري هو خليط معقد من المواد النباتية التي تغيرت في حقبة مختلفة بفعل العمليات الطبيعية والكيميائية. هذه العمليات التي غيرت المواد النباتية إلى الفحم استغرقت ملايين السنين وتمت بفعل البكتيريا، الحرارة والضغط داخل القشرة الأرضية.

توجد نظريتين وهما في موضعه الأصلي أو الطبيعي (Insitu)، ونظرية الانجراف (Drift) التي اقترحها الجيولوجيون بالنسبة لآلية تكوين الفحم من المواد النباتية (الخشب كمثال.. الخ).

نظرية في موضعه الأصلي أو الطبيعية:

طبقاً لهذه النظرية، يبدو أن الفحم يشغل نفس المكان حيث النباتات الأصلية تمت وحيث بقاياها ظلت متراكمة منذ ملايين السنين لإنتاج الفحم تحت تأثير الحرارة، الضغط وبمساعدة البكتيريا.

نظرية الإزاحة أو الانجراف:

طبقاً لهذه النظرية، تم اقتلاع الأشجار النباتية.. الخ ونقلها بفعل الأنهار نحو البحيرات والخلجان لترسب هناك ولتكون الفحم أثناء فترة دفنها تحت سطح الأرض ومرور الزمن. إذا كانت مياه البحر هي الوسط الحامل أو أن الرواسب تكون مغطاة بواسطة رواسب غير عضوية بحرية، عندئذ يكون الفحم المتكون غني بالهيدروجين ويمتلك خواص التكوين.

مراحل تكوين الفحم من النبات (الخشب) هي كالآتي :

مخلفات نباتية (خشب) ← فحم المستنقعات (peat) ← فحم بني داكن أو رمادي (Lignite) ← فحم بني (Brown coal) ← فحم دون البتيوميني (Sub - bituminous) ← فحم بتيوميني (Bituminous) ← الفحم الصلب، أعلا رتب الفحم نقاوة - الانثرايت (Anthracite) ← الجرافيت (أو الرصاص الأسود) (Graphite).

هذه المراحل لتكوين الفحم يمكن أن تكون تامة أو قد تتوقف عند أى مرحلة منتجة فحم له درجات نضج مختلفة والذي يشمل مصطلح "رتبة الفحم".

فى هذا التسلسل من فحم المستنقعات إلى فحم الأنثراتيت، يكون كل عنصر أكثر نضجاً عند الذى يسبقه أى أنه يكون فى رتبة أعلا عن الذى يسبقه فى التسلسل. لذلك، فإن فحم الأنثراتيت يكون فى رتبة أعلا من الفحم البتيومينى، الفحم البتيومينى فى رتبة أعلا من اللجنيت. مع تقدم تفاعل تكون الفحم، فإن المحتوى من الرطوبة ومن الأكسجين ينخفض وتزداد نسبة للكربون. كذلك فإن القيمة الحرارية تزداد من 4500 كيلو كالورى/ الكيلو جرام بالنسبة لفحم اللجنيت إلى 8500 كيلو كالورى/ الكيلو جرام للفحم البتيومينى. يوجد هناك انخفاض قليل فى القيمة الحرارية لفحم الانثراتيت بسبب إزالة الهيدروجين.

نقاط تؤيد نظرية تكوين الفحم فى مكانه الأصلي:

- فى رواسب فحم المستنقعات الموجودة، المادة النباتية المتحللة قد تراكمت فى مكانها الأصلي.
- توجد عروق الفحم على طبقة من الطفل الحرارى - المكونات مثل الجير، القلوى، أكسيد الحديد، الخ التى تعمل كعامل إذابة فى مثل تلك الطفلة وجدت مستخلصة بواسطة النبات الذى ينمو فوقها.
- الطفل أسفل الفحم وجد أنه يحتوى على كمية كبيرة من الجذور الحفرية.
- مكونات عرق فحم معين يكون عموماً ثابت خلال مساحة كبيرة. فى حالة إزاحة المادة النباتية الأصلية من مكانها الأصلي، فإنه سوف يكون هناك تغير كبير فى محتوى الرماد للفحم عند مختلف الأماكن للعرق (Seam).
- عدم وجود مخلفات بحرية فى الفحم.
- نقاط تؤيد نظرية الإزاحة:

- عموماً، لا يوجد مقعد أرضى أسفل الفحم، فقد وجد الفحم على الحجر الرملى، الطفل .. الخ.
- فى عرق الفحم، تكون نسبة الأجزاء الرئيسية الحفرية المائلة أكثر من التى فى الوضع الرأسى. فى حالة تكون عرق الفحم فى نفس المكان، حيث تحللت المواد النباتية ودفنت، فإن الجزء الرئيسى الحفرى سيكون عمودياً.

• لعمل عرق فحم بسمك متر واحد، فإنه يلزم عرق من فحم المستنقعات بسمك 1 متر. لذلك فإن تكون عرق من الفحم بسمك 10 متر سيكون نتيجة عرق من فحم المستنقعات بسمك 100 متر والذي ليس له وجود.

• عروق الفحم تشبه الصخور الرسوبية. تتكون عروق الفحم من طبقات مختلفة تتفصل عن بعضها البعض بطبقات من الطفل، أو الحجر الرملي والتي تتغير في السمك من طبقة بسمك متر إلى عدة أمتار.

مع تراكم النباتات تحت الماء، فإنه يرسب بعض الغرين (Silt) معه. لذلك، عند مرحلة تالية يحدث خلط لبعض المواد المعدنية مع الفحم عند تكونه. التحول الأولي للخشب يكون بسبب فعل البكتيريا المسببة لتحلل المواد العضوية (مثل السيليلوز، اللجنين.. الخ الموجود في الخشب) وإزالة الأكسجين. الحموضة الناتجة عن نشاط البكتيريا في حالة تراكمها تعيق الأداء التالي ولا يمكن استمرار تكوين الفحم.

في بعض الحالات، كانت التربة قلوية والتي عادت الحموضة ونشاط البكتيريا استمر في الأداء مسبباً تحلل تالي للمادة العضوية. هذا يوضح لماذا أن الفحم يوجد مصاحباً له أنواع معينة من الصخور. أداء البكتيريا يحدث في المرحلة الأولى حيث يعمل على تفتيت المادة العضوية إلى جزئيات بسيطة. المادة العضوية التي تحللت، تنتج الفحم الخشبي أو فحم المستنقعات. بعد تلك المرحلة، فإن الحرارة، والضغط والوقت تصبح هذه العوامل الرئيسية للتحول التالي لفحم المستنقعات إلى مختلف أنواع الفحم.

معظم الفحم الموجود في العالم هو من النوع الذي تكون في مكانه الأصلي والقليل جداً الذي من أصل تم إزاحته.

كثير من حقول الفحم تتكون من عروق الفحم والصخور الرسوبية بطريقة تكرارية والتي تقابل عملية دورة تراكم النبات والتغطية بالصخور الرسوبية. مثل هذا التكوين لطبقات عروق الفحم والصخور الرسوبية يعرف بالمكونات الفحمية (Coal Measures).

توجد مرحلتين ذات أهمية في تكوين الفحم من المادة النباتية وهي مرحلة فحم المستنقعات (Peat) أو المرحلة البيوكيماوية، مرحلة التحول أو مرحلة التحول الكيماوي. في المرحلة البيوكيماوية يحدث تحلل للمادة النباتية في الظروف الرطبة بفعل البكتيريا. ويكون هذا بسبب إما الدفن السريع والتام لرواسب فحم المستنقعات

تحت غطاء من راسب غير عضوى أو بالغمر الكامل بالماء الراكد، الذى يليه لاحقاً تغطية برواسب التربة.

التغيرات فى حالة التحول تعود إلى حمل الضغط. الضغط الناتج عند تحركات القشرة الأرضية (Tectonic pressures) التى سببتها التحركات الأرضية الشديدة، تزداد درجة حرارة بمعدل 3 - 5°م لكل 100 متر زيادة فى العمق، والالتصاق مع الصخور المنصهرة والحجم. تلك كانت فعالة لفترة زمنية طويلة، منتشرة خلال الحقب الجيولوجية. الناتج هو الفحم الحجري بدرجات تصبح مختلفة ورتب مختلفة. ترتفع رتبة الفحم مع زيادة عمر النظام الجيولوجي لرواسب الفحم كما هو موضح فى الجدول التالى. يوجد الفحم الببتيومينى فى رواسب الحقب القديمة والمتوسطة (Paleozoic Mesozoic) واللجنيت فى الرواسب الثلاثية.

جدول (2/1) العمر الطبيعي لرواسب الفحم

النظام الجيولوجي (الحقبة)	متوسط العمر × 10 ⁶ سنة	رتبة الفحم المتكون
الحقبة القديمة	300 - 245	الانثرائيت شبه الانثرائيت الببتيومين
الحقبة المتوسطة	200 - 120	الببتيومين الببتيومين ودون الببتيومين
الحقبة الثلاثية	60-20	الببتيومين اللجنيت اللجنيت اللجنيت
الرابعة	أقل من واحد	فحم المستنقعات

إن تأثير عمر وجود الفحم على نضجه واضح. كلا من ارتفاع درجة الحرارة والضغط مع زيادة العمق ومعدل التغير الكيميائي يزيد من معدل النضج لهذا فإن الفحم فى العروق السفلى يكون أكثر نضجاً عن الموجود فى العروق العليا. هذا التغير فى الرتبة مع العمق يعرف بقانون هلت (Hilt's law). الطبيعة المؤكدة للتغيرات التى تحدث فى التحول التدريجي للمادة النباتية إلى الفحم غير معروفة ولكن يمكن استنتاج أن تفاعلات البكتريا فى المرحلة الأولى لتكوين الفحم أحدثت تفاعلات كيميائية فى جو مؤكسد، الذى تساهم فيه كل مكونات النبات وينتج أحماض الهيوميك ومكونات أخرى لفحم المستنقعات. يلى ذلك دفن هذا الفحم تحت الصخور المعدنية (Mineral Rocks)

وانضغاطه إلى مادة مدمجة أكثر وأكثر. التفاعل الكيميائي (مثل إزالة الماء، الكربون، الهيدروجين..الخ) الذي يحدث ويكون نتيجته إزالة H_2O , CO , CO_2 , CH_4 , H_2S مع تحول أحماض الهيوميك لفحم المستنقعات إلى مواد متعادلة أكثر وأكثر. النتيجة كانت للجنيت (Lignite). مقارنة بالمرحلة البيوكيميائية، فإن تكون الجنيت يمر خلال جو اختزال. نضج الجنيت إلى الفحم البيتوميني وفحم الانثراتيت يعود إلى تفاعلات الاختزال التالية والتكثف.

عموماً، مع زيادة العمق للرأسي يزداد محتوى الفحم من الكربون وتقل المواد المتطايرة. عملية تكوين الفحم التي تسمى (Coalification) يمكن أن تكون تامة أو تتوقف عند أي مرحلة، بما ينتج عنه فحم بمختلف درجات النضج والذي يمثل رتبة الفحم (Rank of coal).

المراحل المختلفة في تكوين الفحم من المادة النباتية (والتي تسمى التسلسل من فحم المستنقعات إلى فحم الانثراتيت)، هي كالاتي :

المخلفات النباتية ← فحم المستنقعات ← الجنيت ← فحم دون البيتومين

← فحم بيتومين ← فحم شبه الانثراتيت ← فحم الانثراتيت ← الجرافيت.

كل مرحلة في هذا التسلسل تكون أكثر نضجاً عن السابق لها (أي أعلا رتبة). لذلك فإن فحم الانثراتيت يكون عند رتبة أعلا من الفحم البيتوميني. عموماً، مع التقدم في عملية تكوين الفحم أو نضجه فإن كلا من الرطوبة والأكسجين في الفحم تقل بينما يزداد المحتوى من الكربون وكذلك القيمة الحرارية. القيمة الحرارية لفحم الانثراتيت قد تكون أقل قليلاً عن الفحم البيتوميني بسبب إزالة الهيدروجين.

مكونات الفحم : (COMPOSITION OF COALS)

يقدر المحتوى في الفحم بالنسبة للتقريبي والنهائي.

التحليل التقريبي للفحم يعنى تعيين نسبة الرطوبة، المادة المتطايرة، والكربون المثبت والرماد. التحليل التقريبي مع المحتوى من الكبريت والقيمة الحرارية للفحم يساعد في تعيين طريقة الاستخدام لفحم معين.

التحليل النهائي للفحم يعنى تعيين محتواه الكلى من الكربون، الهيدروجين، الأكسجين، النيتروجين، والكبريت، والرماد. وهذا يوفر التحليل بالنسبة للمكونات من العناصر ويساعد في حسابات الاحتراق عند تصميم الأفران ومكوناتها.

بيان مكونات لمختلف أنواع الفحم موضح في الجدول التالي (2/2)

الوقود	التحليل القريبى %				تحليل نهائى %							القيمة الحرارية كيلو كالورى/كيلو جرام	
	رطوبة	مادة متطايرة	كربون مثبت	رمك	C	H ₂	O ₂	N ₂	S	رمك	طبقا للوضع	على أساس الجفاف	
فحم للمستنقعات	57	26	11	6	23	10	59	1.5	0.5	6	2000	4600	
للجلينيت	35	28	31	6	42	7	43	1	1	6	4000	6000	
فحم بيتومين													
محتوى منخفض من المواد المتطايرة	3.5	16	72	8.5	79.5	4.5	4.5	1.5	1	9	7600	7900	
محتوى متوسط من المواد المتطايرة	3	24	62	11	77	5	5	1.5	0.5	11	7500	7700	
محتوى عالى من المواد المتطايرة	8	36	49	7	68.5	5.5	16.5	1.5	1	7	6750	7400	
نون البيتومين	19	31	46	4	59	6	29.5	1	0.5	4	5600	7000	
شبه الانثراسيت	3	8.5	79	9.5	80	3.5	4.5	1.5	0.5	10	7500	7700	
فحم الانثراسيت	2.5	3	87.5	7	86.5	2.5	3	0.5	0.5	7	7500	7700	

خصائص مختلف أنواع الفحم :

* فحم المستنقعات :

فحم المستنقعات هو منتج المرحلة الأولى فى تكوين الفحم من الخشب تحت تأثير الضغط والحرارة والبكتريا. فحم المستنقعات المستخرج حديثاً يحتوى على كمية كبيرة من الماء (حتى 90%) لذلك فإنه يتم تجفيفه بالتعرض لأشعة الشمس قبل الاستخدام كوقود. قيمته الحرارية التى حوالى 4500 كيلو كالورى/ الكيلو جرام، أعلا قليلاً من تلك للخشب، وهو يستخدم أساساً كوقود منزلى وكذلك فى توليد الطاقة. قريباً من سطح الراسب، يكون فحم المستنقعات باللون البنى الفاتح وذو طبيعة شعيرية. مع زيادة العمق، يصبح اللون يميل إلى السواد ثم يصير اللون أسوداً، وذلك عند اختفاء وعدم وضوح البناء النباتى. جزء من محتوى المياه لفحم المستنقعات المستخرج حديثاً يزال بالتجفيف فى الهواء لمدة 40 - 50 يوم.

مكونات وخواص فحم المستنقعات تتغير كثيراً من مكان إلى آخر طبقاً لطبيعة المادة النباتية الأصلية ودرجة الحرارة وحقب الدفن.

يتم استخلاص فحم المستنقعات إما بالطرق اليدوية أو الميكانيكية - استخدامه الرئيسى هو كوقود منزلى. وهو سهل الحرق ويشتعل بحرية مع شعلة طويلة.

متوسط خواص فحم المستنقعات هى كالاتى :

التحليل التقريبي على أساس التجفيف الهوائي:

الرماد = 3 - 10% ، الرطوبة = 15 - 25% ، المادة المتطايرة = 50 - 55%.

التحليل النهائي % :

الكربون = 55-60% ، الهيدروجين = 6-6.5% ، الأكسجين = 30 - 35% ،

النيتروجين = 1.5 - 2% ، الكبريت = 0.6 - 1%.

يستخدم فحم المستنقعات في إنتاج بخار للغلايات في محطات توليد الطاقة وفي إنتاج الغاز. درجة حرارة الكربنة للفحم تستخدم لإنتاج كوك فحم المستنقعات كمنتج ثانوي. كوك فحم المستنقعات (Peat - coke) يستخدم كذلك كسماد أو في عمل السماد. ولكن معظمه يستخدم في إنتاج الحرارة.

* اللجنيت : (Lignite)

اللجنيت هو منتج المرحلة الثانية في تكوين الفحم من الخشب، وهو سهل التفتت ويوجد في عروق سميكة (حتى سمك 30 متر) قريباً من سطح الأرض.

محتواه من الرطوبة يصل إلى 60% وقيمته الحرارية هي حوالي 5000 كيلو كالورى/ الكيلو جرام (على أساس 10% رطوبة).

عند التعرض للجو فإن اللون البنى يصير معتماً ويقل المحتوى من الرطوبة، إلى مقدار الاتزان 10 - 20%. عند الجفاف ينكمش اللجنيت ويتكسر بطريقة غير منتظمة. لذلك فإنه يصعب نقله بعيداً عن المنجم. من السهل حرقه في الحال نظراً لأنه يمتص الأكسجين سريعاً كما يجب عدم تخزينه في الخلاء بدون حرص.

الرواسب الكبيرة للجنيت توجد في روسيا، الولايات المتحدة، ألمانيا، أستراليا وكندا والهند. رواسب اللجنيت في مناطق كثيرة تكون قريبة من سطح الأرض إلى حد ما وتكون سميكة. رواسب في (Neyveli) على عمق 60 متر من مستوى سطح الأرض وبسمك 15 - 20 متر.

مكونات وخواص اللجنيت تختلف كثيراً. المحتوى من الكربون هو من 70 - 75% والمحتوى من الأكسجين 21-26%. المادة المتطايرة هي عاد تزيد على 50%، وفي حالات كثيرة تكون نسبة المادة المتطايرة على الكربون المثبت 1:1. المحتوى العالى من الأكسجين هو المسئول عن انخفاض القيمة الحرارية (6500 - 7000 كيلو كالورى/ الكيلو جرام) حتى على أساس الجفاف. على أساس الجفاف الهوائى يمكن أن تنخفض القيمة إلى 3800 كيلو كالورى/ الكيلو جرام بسبب المحتوى العالى من الرطوبة. محتوى اللجنيت من الرماد يكون عموماً منخفضاً.

اللجنيت الخام يعتبر وقود ذو نوعية متدنية لوجود الرطوبة العالية، انخفاض القيمة الحرارية، صغر الحجم وخواص تأثير العوامل الجوية السيئة. اللجنيت له أهمية اقتصادية في الأماكن حيث يتوفر مع عدم وفرة أنواع الوقود الأخرى. يمكن تحويل اللجنيت إلى القوالب لاستخدامه كوقود. كما يستخدم في إنتاج الغاز وفي الأفران الميتاليرجية. القار الناتج من عملية الكربنة عند درجة الحرارة المنخفضة للجنيت يعتبر مادة ثمينة لإنتاج بنزين السيارات (الجازولين) المخلوق وسوائل وقود أخرى. كما يستخدم على نطاق واسع لإنتاج غاز الاستصباح. كما يمكن تغويزه إلى الغاز المخلوق لإنتاج الأمونيا.

الفحم دون البيتوميني : (Sub - Bituminous coal)

الفحم دون البيتوميني عبارة عن كتلة ناعمة متجانسة، سوداء، ذات محتوى عالي من الرطوبة والمواد المتطايرة والتي تنفقت إلى قطع صغيرة عند التعرض للهواء الجوي. محتواه من الكربون من 70-80%، من الأكسجين من 10 - 20%. وهو فحم غير مكوك وله قيمة حرارية حوالى 7000 كيلو كالورى/ الكيلو جرام.

وهو نوع من اللجنيت الناضج يشبه الفحم الحقيقي في اللون وفي المظهر. وله لون أسود مع لمعة شمعية باهتة. كثافته وصلابته تزيد عن اللجنيت وله محتوى أقل من الرطوبة (12-25%). معظم الفحم دون البيتوميني يتفقت عند التعرض للجو ولذلك يكون من الصعب نقله. يوجد الفحم دون البيتوميني في الولايات المتحدة، روسيا، ألمانيا، كندا، استراليا، الهند.. الخ.

الفحم دون البيتوميني به 70 - 78% كربون، 4.5 - 5.5% هيدروجين، حوالى 20% أكسجين. نسبة الرطوبة بعد التجفيف الهوائى هي 10 - 20%. المادة المتطايرة تكون 40% وأكثر. القيمة الحرارية من 6800 إلى 7600 كيلو كالورى/ الكيلو جرام. وهو يشتعل بسهولة ويستخدم في إنتاج البخار وفي صناعة الوقود الغازى فى حالة انخفاض نسبة المحتوى من الكبريت.

الفحم البيتوميني : (Bituminous coal)

الفحم البيتوميني هو من أكثر أنواع الفحم انتشاراً. وهو ذو لون أسود وهش (Brittle) وهو يشتعل ويحترق سريعاً بلهب أصفر ودخان. وهو ذو محتوى منخفض من الرطوبة (أقل من 10%) والمحتوى من الكربون يتغير من 75 - 90% بينما المحتوى من المادة المتطايرة يكون من 20 - 45%. وطبقاً للمحتوى من المواد المتطايرة، فإنه يوصف بالفحم ذو المحتوى المتدنى أو المتوسط أو العالى من المواد

المتطايرة. قيمته الحرارية على أساس للخلو من المواد المعدنية تصل إلى 9000 كيلو كالورى/ الكيلو جرام. معظم أنواع فحم التكوين هي أساساً فحم بيتومينى. وهو يستخدم فى توليد الطاقة، صناعة الكوك، التغويز، التدفئة المنزلية.. الخ. الفحم البيتومينى غير المكوك يستخدم فى أغراض بخلاف صناعة الكوك والتي تحتاج إلى فحم التكوين. التسمية بكلمة بيتومينى ربما تعود إلى حقيقة أنه يحترق بلهب أصفر ودخان يشبه لذلك للبيتومين وان الزفت (Pitch) الذى يتم الحصول عليه من قار الفحم هو ذو طبيعة بيتومينية.

الفحم البيتومينى أسود وعادة يكون فى طبقات رقيقة (Banded)، وهذه الطبقات الرقيقة تكون موازية لمستوى الطبقة الأساسية (Bedding). الفحم يتكسر على طول الوصلات الرأسية (شرائح) إلى قطع مستطيلة، عمودية، أو مكعبة. أحياناً يكون الكسر أو الصدع محارى الشكل (Conchoidal). يتغير البريق ما بين اللامع والداكن. الفحم البيتومينى أكثر كثافة وأكثر صلابة عن فحم اللجنيت والفحم دون البيتومينى ولا يتفتت إلى دقاق الفحم (Slacks) عند التعرض للجو.

الفحم البيتومينى يختلف كثيراً فى المكونات والخواص. الجفاف الهوائى للرطوبة يتغير ما بين 14 إلى 0.5%. على أساس الجفاف والخلو من المواد المعدنية، فإن المادة المتطايرة تتغير ما بين 45% إلى أن تنخفض إلى حوالى 20%، والكربون من أقل من 80% إلى حوالى 92%، الهيدروجين من 6 إلى 4%، الأكسجين من 15 إلى 0.5% والقيمة الحرارية من 7500 على 8900 كيلو كالورى/ الكيلو جرام، الأرقام التى ذكرت قد تتغير من منجم إلى آخر.

الفحم البيتومينى يستخدم فى الأفران المنزلية، وفى الغلايات، وفى القاطرات. الاستخدامات الأخرى هي الكربنة والتغويز (Carbonization and Gasification) حيث يتحول الفحم إلى الوقود الصلب (مثل الكوك وشبه الكوك)، والوقود الغازى (مثل غاز الاستصباح والغاز المائى)، والوقود السائل (وقود قطران الفحم). وهو كذلك مصدر لكىماويات كثيرة، الأسمدة، الوقود السائل المخلوق.

الفحم شبه الأنثراثيت : (Semi-Anthracite coal)

تقع خواص الفحم شبه الأنثراثيت ما بين الفحم البيتومينى وفحم الأنثراثيت. وهو أكثر صلابة عن الفحم البيتومينى الناضج، ويحترق بسهولة أكثر من فحم الأنثراثيت لإعطاء لهب قصير الذى يتغير من الأصفر على الأزرق. بعض خواص الفحم شبه الأنثراثيت هي:

الرطوبة، بالجفاف الهوائى = 1-2%

المادة المتطايرة = 10 - 15%

القيمة الحرارية = 8500 - 9000 كيلو كالورى/ كيلو جرام.

فحم الأنثرايثيت: (Anthracite coal)

فحم الأنثرايثيت هو الفحم الأكثر نضجاً لذلك فإنه يكون ذو أعلا رتبة. هذا الفحم ذو المحتوى العالى من الكربون (85-95%) وانخفاض المحتوى من المواد المتطايرة (أقل من 10%) وهو صلب، ولا يتكوك ويحترق بدون دخان بلهب قصير غير لامع مسبباً تسخين وتدفئة محلية كثيفة. وهو يحترق بصعوبة بسبب المحتوى المنخفض من المواد المتطايرة. القيمة الحرارية يمكن أن تصل إلى 8500-8000 كيلو كالورى/ الكيلو جرام والتي هى أقل قليلاً من تلك للفحم البيتومينى بسبب محتواه المنخفض من الهيدروجين.

له لمعان قريباً من المعدنى (Sub-Metallic luster) وحتى المظهر الجرافيتى.

وهو لا يلوث اليد رغم وجود بناء من طبقات رقيقة من الخام إلا أن ذلك ليس ملحوظاً باستمرار. فحم الأنثرايثيت يتصف بالمحتوى المنخفض من المواد المتطايرة (3-10%) والمحتوى المرتفع من الكربون (أكثر من 92%). الرطوبة عند الجفاف الجوى هى 2-4%. المحتوى من الهيدروجين هو 2.8-3.9% والقيمة الحرارية هى 8400 إلى 8700 كيلو كالورى/ الكيلو جرام، فحم الانثرايثيت غير مكوك. رواسب الانثرايثيت الهامة توجد فى جنوب ويلز فى المملكة المتحدة وفى ولاية بنسلفانيا فى الولايات المتحدة.

الاستخدامات الرئيسية لفحم الانثرايثيت هى الغلايات، الأفران المنزلية والأفران الميتاليرجية. وهو يستخدم كذلك بكميات صغيرة فى شحنات أفران الكوك. عند التحميص فإنه ينتج الانثرايثيت الحرارى (Thermo anthracite) الذى هو المادة الخام لصناعة أقطاب الكربون الكهربى.

الفحم الشمعى وفحم الوقاد : Cannel coal and bog head coal

كلا من الفحم الشمعى وفحم الوقاد (المستتقات) هى أمثلة لفحم الحما العضوى (Sapropelic). طبقاً لطبيعتهما فإنهما لا يناسبان الدخول فى التسلسل: الفحم الحبرى

(المستتقات) (Peat) ← اللجنيت ← البيتومينى ← الانثرايثيت الذى يكون الفحم الهيوميك (Humic coals). كلا من فحم الهيوميك وفحم الحما العضوى من أصل نباتى،

الأول مشتق من النباتات العالية أما الآخر فإنه من الكائنات النباتية الصغيرة مثل الطحالب.

كلاً من الفحم الشمعى وشمع الوقاد (المستقعات) له بريق معتم وينتج صدع محارى الشكل (Conchoidal fracture) وهم على حد ما فحم مملى متماسك غير أجوف (Massive mass)، متين، غير شريطى. شظايا هذا الفحم يمكن حرقها باستخدام أعواد الثقاب. يرجع اسم الفحم الشمعى إلى كلمة "الشمع" نظراً لأنه يحترق بلهب طويل وثابت. الفحم الشمعى له لون أسود داكن بينما فحم الوقاد له لون يميل إلى البنى الداكن.

تلك الأنواع من الفحم بها مادة متطايرة عالية وهيدروجين على مقارنة بالمقابل من أنواع الفحم العادى اليهوميك (الدبالى). المحتوى العالى من الهيدروجين هو المسبب لارتفاع القيمة الحرارية وكذلك الإنتاج العالى لمنتجات القار عند درجة حرارة الكربنة المنخفضة.

جدول (2/3) مكونات وخواص الفحم الشمعى وفحم الوقاد

نوع الفحم	الجفاف الهوائى %		جفاف الفرن %			القيمة الحرارية كيلو كلورى/ الكيلو جرام
	رطوبة	رماد	مادة مت	C	H ₂	O ₂
فحم الوقاد (مستقعات)	8-4	38-5	90-65	79-72	10-6	15-8
فحم شمعى	5-2	40-2	56-45	84-75	10-6	12-5

عادة يوجد الفحم الشمعى وفحم الوقاد فى شرائح معزولة فى صخور عروق الفحم العادية. عند وجوده فى عروق منفصلة يكون ذلك لدرجة محدودة وسمك محدود.

قديماً استخدم الفحم الشمعى وفحم الوقاد فى المملكة المتحدة فى صناعة غاز الاستصباح (Town gas)، حيث الغاز المنتج له قوة إضاءة عالية. لقد كان مجئ الحارق ذو الرتينة المتوهج هو الذى أوقف استخدام هذا الفحم فى هذا الغرض.

دلالة مكونات الفحم :

1- الرطوبة : (Moisture)

عموماً المحتوى العالى من الرطوبة فى الفحم غير مرغوب فيه ذلك لأنه:

- يقلل القيمة الحرارية للوقود.
- يزيد من استهلاك الفحم لأغراض التسخين.
- زيادة زمن التسخين.

• هناك مقابل مادي عند شراء الفحم ونقله.

ولكن توجد حالات معينة حيث يتم إضافة الرطوبة أو أن تكون مطلوبة إلى حد ما مثل:

• الحد من الغبار عند التداول للتحميل والتفريغ والنقل وشحن الفحم في الفرن عندما يكون رطباً.

• الرطوبة يحدث لها تحلل ماص للحرارة والذي يقلل درجة حرارة طبقة الفحم الساخن (أما عند حرقه على الشبكة الحديدية، أو عند تصنيع غاز الاستصباح) وبذا يمنع حدوث انصهار الفحم أو تكوين مخلفات الفحم (clinker) والذي يعيق مرور الهواء.

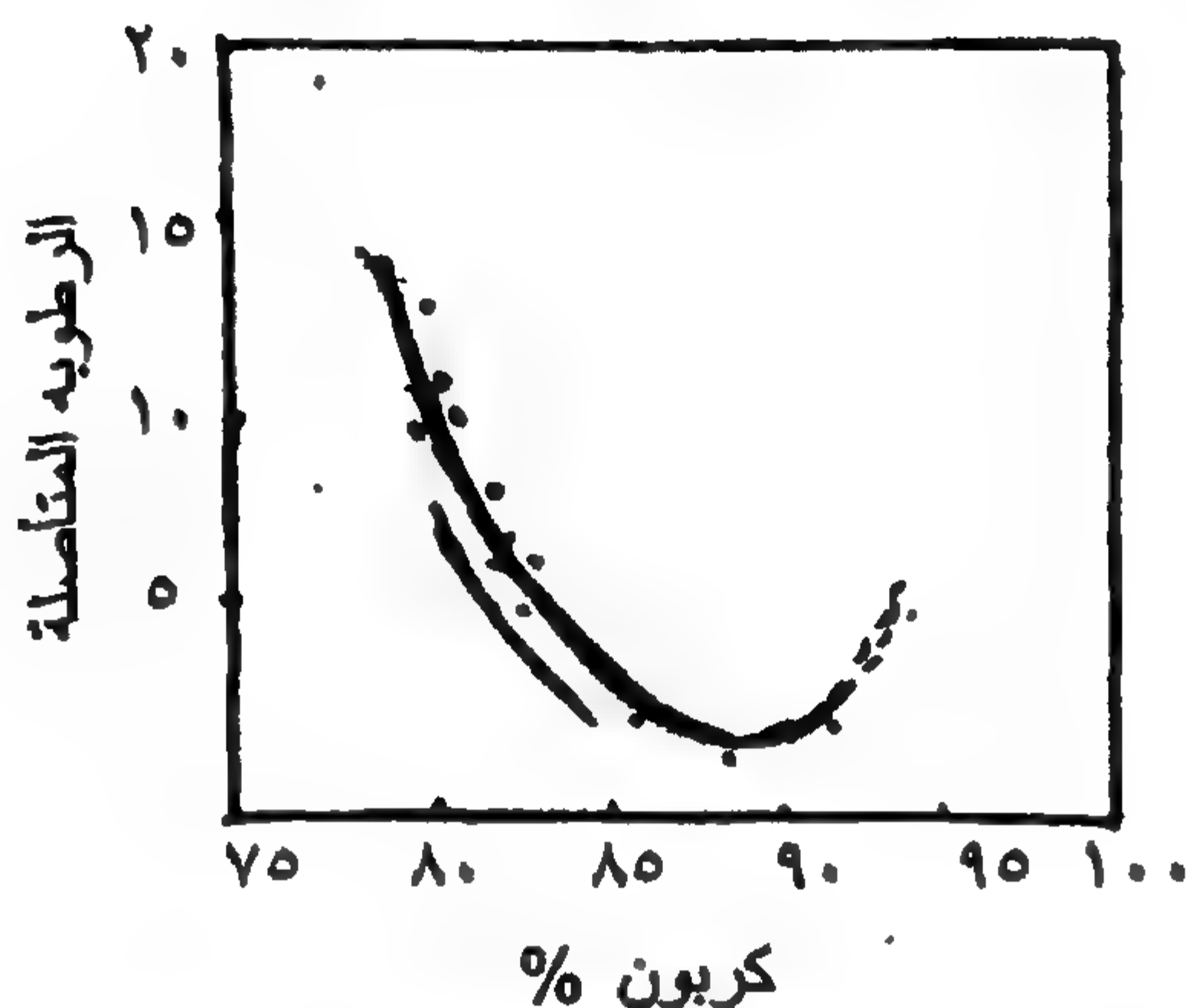
• أحياناً يتم رش المياه على تراب الفحم الموجود في فرن الكوك. وهذا بصرف النظر عن مقاومة مشاكل الغبار أثناء شحن الفحم للمساعدة في حماية الميثان. والهيدروكربونات الأخرى الموجودة في غاز فرن الكوك من التكسير في وجود الكوك الساخن وجدران الفرن الساخنة. بسبب حدوث تحلل ماص للحرارة (Endothermic) لخفض درجة حرارة غاز فحم الكوك وكذلك كتلة الكوك بما يسبب عدم انصهاره (الذي يسمى التحول إلى الجرافيت - Graphitization).

الفحم/ الكوك يمتص الرطوبة عند المطر، عند غسيل الفحم أو عند تبريد الكوك. طبقاً لطبيعته وأصله وأماكن وجوده فإن الفحم دائماً يكون مصاحباً للرطوبة. عند تعرض الفحم للرطب إلى الجو فإن الرطوبة الخارجية تتبخر ولكن الفحم الجاف ظاهرياً لا يزال محتوياً على بعض الرطوبة والتي يمكن إزالتها بالتسخين عند درجة حرارة أعلا من 100°م. الرطوبة الخارجية تسمى كذلك الرطوبة الحرة أو بالمصادفة بينما الرطوبة الداخلية تسمى الرطوبة ذات الجفاف الهوائي أو رطوبة الاتزان أو الرطوبة الممتصة والتي يتم الاحتفاظ بها (Hygroscopic moisture). كمية الرطوبة الخارجية تتوقف أساساً على طريقة الحدوث وتداول الفحم ولكن رطوبة الجفاف الهوائي تكون مرتبطة بطبيعة الامتصاص الداخلي للرطوبة في الفحم.

يتم تعيين الرطوبة بالجفاف الهوائي بملاحظة الفقد في الوزن لعينة الفحم عند التسخين حتى 105°م. في حالة الفحم الحجري (peat)، وفحم اللجنيت والذي يبدأ التحلل عند درجة حرارة منخفضة (أقل من 105°م)، هذه الطريقة غير قابلة للتطبيق حيث تطبق طريقة دين، ستارك (Dean and Stark) حيث يتم تسخين الفحم مع زيادة من التولوين عند تقطير الرطوبة إلى أعلا في شكل مزيج ثابت درجة الغليان

(Azeotrope) مع التولوين عند 84°م، يتم تكثيف الأبخرة وفصلها إلى طبقتين. يتم عندئذ قراءة كمية المياه في المستقبل المدرج.

المحتوى من رطوبة الجفاف الهوائى للفحم يقل مع زيادة الرتبة من مقدار 25% للجنيث إلى أدنى قيمة 0.5% للفحم البيتومينى ذو المواد المتطايرة المنخفضة (15%). ولكن القيمة تزداد إلى حوالى 3% للفحم الأنثراثيت. فى حالة الفحم ذو محتوى من الرطوبة أعلا من 3%، فإن ذلك مقياس مفيد للرتبة وبالتالي لأنواع أخرى موضحة بالرتبة. شكل (رقم 1) الرطوبة المتأصلة ونسبة الكربون



شكل رقم (1) الرطوبة المتأصلة ونسبة الكربون

عند تعرض الفحم لجو من الرطوبة الزائدة عند ثبات درجة الحرارة، فإنه يمتص الرطوبة أكثر وأكثر، كمية الرطوبة التى تعلق بالفحم عند جو مشبع تقريباً (96-99% رطوبة نسبية) يسمى الرطوبة القريبة من التشبع أو طاقة الرطوبة أو طبقة الرطوبة. وهذا يعتبر أفضل قياس مقارنة برطوبة الجفاف الهوائى لتعيين رتبة الفحم البيتومينى ذو المحتوى العالى من المواد المتطايرة، الفحم دون البيتومينى، فحم اللجنيت، ويعمل كمعيار فى بعض نظم التصنيف.

2. المادة المتطايرة : (VOLATILE MATTER)

غازات معينة مثل O_2 , N_2 , H_2 , CH_4 , CO_2 , CO وهيدروكربونات ..الخ توجد فى الفحم والتى تخرج منه عند التسخين. هذه تسمى المادة المتطايرة للفحم. الفحم ذو المحتوى العالى من المادة المتطايرة.

- يحترق بسهولة أى أن درجة حرارة اشتعاله منخفضة.

- يحترق بلهب طويل أصفر مدخن.
- ذو قيمة حرارية أقل.
- سوف يعطى كمية أكبر من غاز فرن التكوين عند التسخين بمعزل عن الهواء.
- يحتاج إلى فرن حجمه أكبر ليحترق.
- ميل أعلا للامساك باللهب (بسبب الأكسدة المنتجة للحرارة عند درجة الحرارة المنخفضة) عند التخزين في الفضاء المكشوف.

المادة المتطايرة لا تتضمن رطوبة الفحم ولكنها تحتوى الماء الذى يتكون من الهيدروجين والأكسجين للفحم عند تحلله. عند تقدير المادة المتطايرة على أساس الجفاف الهوائى، فإنها تشمل كذلك جزء من المادة المعدنية التى تتطلق فى الحالة الغازية أو فى شكل بخار. ولكن على أساس الجفاف التام فإن التقييم يمثل المنتجات المتطايرة من الكتلة العضوية.

كلما زادت المادة المتطايرة كلما قل الكربون المثبت.

مع الزيادة فى نضج أو رتبة الفحم، فإن مادته المتطايرة تنخفض. ولكن، عند قيمة أعلا من القيمة الحدية (32 - 33% من الجفاف) هذه العلاقة لا تنطبق. مختلف المكونات الميكرونية لنفس نوع الفحم تنتج كميات مختلفة من المادة المتطايرة.

طبيعة المتبقى بعد اختبار المادة المتطايرة يدون كمقياس تقريبي لخاصية التكوين للفحم.

3. الرماد : ASH

الرماد هو ناتج الحرق للمواد المعدنية الموجودة فى الفحم. وهو يشمل أساساً كلا من السليكا (SiO_2) الألومينا (Al_2O_3)، أكسيد الحديد، مع كميات مختلفة من أكاسيد أخرى مثل CaO , MgO , Na_2O .. الخ. المحتوى العالى من الرماد فى الفحم عموماً يكون غير مرغوب فيه.

الفحم ذو المحتوى العالى من الرماد يكون:

أكثر قوة وأكثر صلابة.

له قيمة حرارية منخفضة.

ينتج خبث أكثر (ملوثات) فى الفرن العالى عند استخدامه فى إنتاج الكوك.

ينخفض المحتوى من الرماد في الفحم عند غسله.

الفحم يحتوى مواد معدنية غير عضوية والتي تتحول إلى الرماد بالتفاعلات الكيميائية أثناء احتراق الفحم. لذلك فإن كلاً من الرماد والمادة المعدنية في الفحم ليسا واحداً.

المادة المعدنية في الفحم تسمى متأصلة (Inherent) أو دخيلة (Extraneous). المادة الغير عضوية للمادة النباتية الأصلية هي السبب في المادة المعدنية المتأصلة. المادة المعدنية الدخيلة ترجع إلى المواد المصاحبة لتحلل المادة النباتية أثناء تحولها إلى الفحم، وكذلك بسبب الاختلاط مع الصخور والملوثات أثناء عملية الاستخراج والتداول للفحم. النوع الأول من المواد المعدنية الدخيلة يكون في حالة دقيقة ومصاحب ملتصقاً مع الكتلة العضوية للفحم. لذلك، فإن هناك صعوبة في إزالة هذا من الفحم بالطرق الميكانيكية. النوع الثانى من المادة المعدنية الدخيلة هو أكثر قابلية لطرق نظافة الفحم. محتوى المادة المعدنية المتأصلة يكون منخفضاً (حوالى 2 - 3% أو أقل) في كل الفحم.

معظم المادة المعدنية في الفحم تعود إلى الطفل أو المحار المكون من سليكات الألومينا بمختلف المكونات. مكون آخر يمكن أن يكون الكالسيت (كربونات الكالسيوم) والبيريت. عند احتراق الفحم فإن المحار والطفل والمواد المعدنية الأخرى الحاملة للماء تفقد ماء التميؤ بينما الكبريتيدات والكبريتات والكربونات عادة يحدث لها تحلل أو أكسدة، حيث النتيجة فقد في الوزن، لذلك فإن رماد الفحم يكون دائماً أقل من محتوى المادة المعدنية.

رماد الفحم يتكون أساساً من السليكا، الألومينا، أكسيد الحديد، الجير. عند التسخين فإن رماد الفحم لا ينصهر عند أى درجة حرارة، ولكن يبدأ في الليونة عند درجة حرارة منخفضة عن تلك التى عندها يصير منصهر وينساب. المحتوى العالى من الألومينا يجعل الرماد مقاوم للحرارة، بينما الجير وأكسيد المغنسيوم، وأكسيد الحديد والأكاسيد لها تأثير خفض درجة حرارة الانصهار (Flux) حيث ينصهر الرماد عند درجة حرارة منخفضة (قد تكون درجة حرارة الانصهار فى بعض الأنواع 1400°م). كمية المادة المعدنية أو الرماد ليس لها علاقة برتبة أو نضوج الفحم. من بين مكونات الفحم، المزجج (Vitrain) ذو محتوى منخفض من الرماد (1-2%)، الفحم الحجري نصف لامع (Clarain) ذو محتوى (3-5%)، حزام الحبيبات الفحمية (Fusian) به محتوى عالى جداً من الرماد.

المادة المعدنية تخلق مشاكل كثيرة عند الاستخدام الكفؤ للفحم. في مصبغة شبكة الفرن الحديدية يمكن للرماد أن يعيق مرور الهواء وانخفاض معدل الاحتراق. المحتوى العالي من الرماد يؤدي إلى الفقد الكبير في الحرارة، الفقد في الكربون وزيادة مخلفات احتراق الفحم (Clinkering). 1% زيادة في رماد الفحم يعادل -0.4 هبوط في كفاءة الغلاية. لذلك فإن المحتوى العالي من الرماد يكون ضاراً وغير مرغوب فيه. مشاكل تكون مخلفات احتراق الفحم تعود إلى انخفاض درجات حرارة الانصهار. على الجانب الآخر فإن الفحم الذي يحتوى على مواد حرارية يمثل مشكلة حيث يزال الرماد في الحالة المنصهرة. الرماد الغير مكون لمخلفات احتراق الفحم يحتوى على أكثر من 45% سليكا، 35% ألومينا، وأقل من 15% أكسيد حديدك، 10% أكسيد كالسيوم.

رماد الفحم يمكن استخدامه في استخلاص عناصر نادرة ثمينة مثل عنصر الجيرمانيوم (Germanium) الخ.

الرماد المتطاير (Fly-ash) الناتج من محطات الطاقة الحرارية التي تعمل بالفحم يستفاد به في إنتاج الأسمنت، الطوب الخرساني كمادة ملء وكركام خفيف الوزن.

يتم تعيين الرماد في الفحم معملياً بالحرق الكامل للفحم. محتوى الفحم من المادة المعدنية يتحدد بطريقة (Radmacher) التي تتكون من إذابة المواد المعدنية بالمعالجة بخافض الهيدروفلوريك وحامض الهيدروكلوريك وإيجاد الفقد في الوزن.

المعادلة المستخدمة لحساب المحتوى من المادة المعدنية (Mineral Matter) من قيم الرماد هي : المادة المعدنية = $1.08 \times \text{الرماد} + 0.55$ كبريت

المعادلة المبسطة هي $MM = 1.1 A$

حيث تفترض المعادلة أن الفرق في أوزان المادة المعدنية والرماد يعود إلى مياه التميؤ والتي تقدر بـ 10% من قيمة الرماد (0.1A)

المعادلة هي مادة معدنية (MM) = $1.1 \times \text{رماد (A)}$.

الكربون المثبت : (FIXED CARBON)

الكربون المثبت هو الكربون النقي الموجود في الفحم. كلما زاد الكربون المثبت في الفحم كلما زادت قيمته الحرارية.

في فحم الانثراثيت تكون المادة المتطايرة صغيرة جداً وقيم الكربون المثبت والكربون الكلي يكونا متساويين. في أنواع أخرى من الفحم يكون الكربون المثبت أقل

من الكربون الكلى. المحتوى من الكربون يتحدد بطريقة (Liebig's) وذلك بالحرق الكامل للفحم فى تيار من الأكسجين النقى وإيجاد كمية ثانى أكسيد الكربون الناتج. يزداد محتوى الفحم من الكربون مع زيادة رتبته.

الكربون الكلى: (TOTAL CARBON)

الكربون الكلى يعنى الكربون المثبت زائد الكربون الموجود فى المواد المتطايرة مثل CH_4 , CO_2 , CO الهيدروكربونات..الخ. الكربون الكلى دائماً يزيد عن الكربون المثبت فى أى نوع من الفحم. زيادة الكربون الكلى فى الفحم يعنى زيادة قيمته الحرارية.

الهيدروجين: (HYDROGEN)

الهيدروجين يزيد القيمة الحرارية للفحم. وهو مرتبط بالمادة المتطايرة للفحم. كذلك، فإن نسبة (NH_3) فى غاز فرن التوكيك تزيد إذا كان الفحم الذى استخرجت منه (NH_3) يحتوى على (H_2) زائد. هذه (NH_3) يتم استعادتها فى شكل $(NH_4)_2 SO_4$ بتفاعل NH_3 مع H_2SO_4 والذى هو سماد عالى القيمة.

جزء من هيدروجين الفحم يظل كما هو فى غاز فرن التوكيك وهذا يزيد من قيمته الحرارية. كذلك، فى حالة إزالة الهيدروجين من غاز فرن التوكيك فإن ذلك يتم لإنتاج (NH_3) المستخدم فى إنتاج السماد النيتروجينى.

محتوى الهيدروجين فى الفحم يتغير ما بين فحم المستنقعات (Pear) إلى فحم الانثراثيت من 4.5 إلى 6.5% وليس له علاقة بالرتبة. ما بعد المرحلة البيتومينية، ينخفض المحتوى من الهيدروجين بشدة إلى مقدار 1-2% فى فحم الانثراثيت. كذلك فإن الفحم الشمعى وفحم الوقاد به محتوى عالى من الهيدروجين.

النيتروجين: (NITROGEN)

يوجد النيتروجين فى الفحم بنسبة 1-3% ويأتى من المادة البروتينية الموجودة فى المادة النباتية. وجود النيتروجين الخامل يقلل القيمة الحرارية للفحم. ولكن فى حالة كربنة الفحم (أى تسخينه فى معزل عن الهواء)، فإن محتواه من النيتروجين والهيدروجين يتحدا معاً حيث ينتج (NH_3) والتى يتم تحويلها إلى $(NH_4)_2SO_4$ الذى هو سماد جيد. نسبة النيتروجين الذى يستخلص تنخفض مع درجة نضوج الفحم.

المحتوى من النيتروجين لا يحمل أى علاقة برتبة الفحم. فى معظم أنواع الفحم تكون نسبته من 1-2%. كذلك توجد القيم المنخفضة حتى 0.5% والمرتفعة حتى

2.5%. النيتروجين في الفحم في صناعات الكربنة حيث يستعاد جزء منه كمنتج ثانوي ثمين مثل الأمونيا، وكبريتات الأمونيا، وقلويات البيريدين (Pyridine bases)، المستخدم كمذيب أروماتي.

الكبريت : (SULPHUR)

رغم أن وجود الكبريت غالباً في شكل الكبريتيد (Sulphides) بما يزيد من القيمة الحرارية للفحم ولكن له تأثيرات غير مرغوبة. ناتج الأكسدة للكبريت (مثل SO_2 , SO_3 .. الخ) خاصة في وجود الرطوبة تسبب التآكل للمعدة كما تسبب تلوث جوى. الكبريت غير مرغوب فيه في الفحم الميتاليرجي المستخدم في صناعة الحديد والصلب نظراً لأن له تأثير ضار على خواص الحديد والصلب. فهو يسبب القسافة للصلب (Shortness of steel) ويسبب تشقق سطح الصلب أثناء عملية الدرفلة على الساخن. الكبريت يوجد عادة في الفحم في ثلاث أشكال وهي في شكل البيريت، وفي شكل الكبريتات وفي المكون العضوي ولكن ثبت وجوده كذلك في شكل الكبريتيد (Sulphides) وفي شكل الكبريت الحر.

الكبريت الكلى يتم تعيينه بطريقة (Eschka) أو بطريقة القنبلة (Bomb). في الطريقة الأولى يتحول المحتوى الكلى من الكبريت إلى الكبريتات المذابة بتسخين الفحم بخليط مؤكسد من أكسيد المغنسيوم وكربونات الصوديوم ثم يتم تقدير الكبريتات. في طريقة القنبلة يتم كذلك تحويل الكبريت الكلى إلى شكل الكبريتات أثناء تعيين القيمة الحرارية في مقياس السعر الحرارى بطريقة القنبلة (Bomb calorimeter). الكبريت البيريتي والكبريتات في الفحم يتم تعيينهما بالطرق العادية للتحليل الكيميائي ثم يتم حساب الكبريت العضوي بطرح الكبريت الغير عضوي من الكبريت الكلى.

الفحم في معظم دول العالم يحتوى على الكبريت ما بين 1-3%، كذلك توجد مقادير أعلا وأقل.

محتوى الفحم من الكبريت ليس له علاقة لرتبته أو تكوينه. رغم أن عنصر الكبريت، الكبريتيد، البيريت والشكل العضوي للكبريت تساهم في القيمة الحرارية للفحم إلا أنه مكون غير مرغوب فيه.

الأكسجين: (OXYGEN)

كلما انخفضت نسبة الأكسجين في الفحم كلما كانت نوعية الفحم أفضل ذلك لأنه يقلل من قيمته الحرارية. فهو يقلل من اللجنيت إلى الأنثراثيت وذلك مع زيادة نضج

الفحم. مع زيادة محتوى الفحم من الأكسجين، فإن قدرته على حجز الرطوبة تزداد وتتنخفض قوة التكوين.

محتوى الفحم من الأكسجين له علاقة وثيقة بالرتبة. حيث كلما قل المحتوى من الأكسجين كلما زادت رتبة الفحم.

الفوسفور: (PHOSPHORUS)

الفوسفور غير مرغوب فيه في الفحم الميتاليرجي. ذلك لتأثيره الضار على خواص المعدن مسبباً قسافة الصلب أى تشقق سطح الصلب عند الدرفلة على البارد. يوجد الفوسفور بكميات صغيرة في الفحم والتي تصل إلى 0.15% حيث لا تسبب أى مشاكل عند الاستخدام في صناعة الحديد والصلب وقد تصل نسبته إلى أقل من 0.01%.

الكلور: (CHLORINE)

يوجد الكلور أساساً في الفحم في شكل الكلوريدات. وهو يقلل نقطة الانصهار لرماد الفحم. ويزال بنسبة كبيرة أثناء غسيل الفحم.

الفصل الثالث

علم وصف الفحم وتصنيفه

(Petrography of Coal)

3

الفحم هو صخر رسوبي غير متجانس ويحتوى على أنواع كثيرة من المركبات العضوية والغير عضوية موزعة فى طبقات وشرائط موازية لمستوى الأساس لعرق الفحم.

عدم تجانس عرق الفحم معروف مجهرياً. علم وصف الصخر وتصنيفه (Petrography) هو دراسة المكون المعدنى المفرد لكتلة الصخر أو الفحم بالطرق البصرية.

كل الجهود للعزل الكامل والتعرف على المركبات العضوية للفحم لم تتجح. لذلك فإن مكونات الفحم يتم دراستها بالطرق الغير مباشرة.

الفحم يبدو متغاير الخواص (Heterogeneous) حتى بالنسبة للعين المجردة. بالنسبة لمعظم الفحم تبدو الاختلافات فى قوام ونسيج الفحم، بعض الشرائط تكون لامعة والبعض الآخر يكون ذو مظهر معتم. تلك الاختلافات تلاحظ غالباً فى الفحم البيتومينى ولكن يمكن تتبعها من الفحم دون البيتومينى، وفى بعض اللجنيت، ودرجة أقل فى فحم الأنثراثيت. التغير فى خواص الفحم يلاحظ أكثر تحت المجهر القوى. الجزء المتجانس ظاهرياً للفحم وجد أنه يتكون من مكونات محددة يمكن التعرف عليها مجهرياً.

علم وصف الفحم وتصنيفه هو دراسة مكونات الفحم بالملاحظة البصرية، باستخدام أو بدون استخدام المجهر. المكونات التى يتم التعرف عليها بالعين المجردة تسمى المكونات التى ترى بالعين (Macroscopic). بالمثل الدراسة المجهرية للتعرف على المكونات باستخدام المجهر (Microscopic).

توجد أربعة أنواع من المكونات فى الفحم التى ترى بالعين وهى :

- الفحم الحجرى البراق (Vitrain).
- الفحم الحجرى نصف براق (Clarain).
- حزم من الحبيبات الفحمية (Durain).

• الفحم المنمق (Fussain).

تلك المصطلحات تعود إلى حفرة المنجم لاستخراج الفحم (Stopes). طبقاً لمصطلح (Ghiessen)، فإن تلك المكونات تقابل (Anthraxylon)، ، Fussian , Opaqueattritus , Translucent Attritus على التوالي. وصف وتصنيف مكونات الفحم (مثل الفحم الحجري البراق، الفحم الحجري نصف لامع، حزم الحبيبات الفحمية، حبيبات الفحم الطرى) والتي تكون في شكل طبقات ويمكن ملاحظتها بالعين المجردة وسيتم وصفها كالاتى :

1- الفحم الحجري البراق (Vitrain)

الشريط الأسود الرقيق الأسود من الفحم هو الفحم الحجري البراق أو (Anthraxylon). وهو ينكسر في شكل صدع محارى الشكل (Conchordially fractures). وهو مشتق من النباتات الخشبية، الأنسجة ومحاط بطبقة أرضية معتمة. وهو يتكوك في الطبيعة ومستول عن الشريط اللامع الأسود الفحم البيتومينى.

2- الفحم الحجري نصف البراق : Clarain

وهو طبقة حريرية، لامعة، ضيقة خلال الفحم. ويحتوى الكثير من المخلفات النباتية مقارنة بالفحم الحجري اللامع وهو أكثر أنواع الفحم الأربعة شيوعاً. وهو ليس شديد اللمعان ويتفتت بطريقة غير منتظمة.

3- فحم حزم الحبيبات الفحمية : (Durain)

وهو أكثر عتامة وأكثر ميولاً للون الرمادى وأكثر صلابة، ويتكسر بغير انتظام. وهو محمل بكم كبير من المخلفات النباتية ويفترض أنه مكون من الغرين أو الطمى من الحبيبات الصغيرة للمادة النباتية.

4- الفحم المنمق : (Fussain)

وهو فحم فى شكل مسحوق لين يوجد فى عروق رقيقة بين أشرطة من أنواع أخرى. وهو سهل التفتت، يشبه مادة الفحم النباتى والى تحدث أوساخ فى اليد عند لمس الفحم. وهو لا يتكوك (Non-coking) ولكن عند وجود دقائق بنسبة صغيرة فى شحنة الفحم فإنها تساعد فى زيادة قوة الكوك المنتج عندئذ. المحتوى من الكربون المثبت أعلا والمحتوى من المادة المتطايرة أقل فى هذا الفحم مقارنة بباقى مكونات الحزم الأخرى.

فى عرق من الفحم، فإن 50% من العرق يمكن أن يكون من الفحم الحجري النصف براق (Clarain)، 15-30% من حزم الحبيبات الفحمية (Durain)، 10-15% من الفحم الحجري اللامع (Vitrain)، 1-2% من الفحم المنمق (Fussain).

نموذج لتحليل وخواص فحم بيتومينى متوسط التطاير موضح فى الجدول التالى:

جدول (3/1)

التحليل %	الفحم الحجري البراق	الفحم الحجري نصف براق	فحم حزم الحبيبات الفحمية	الفحم المنمق
1	1	3	4	5
تقريبى رطوبة (جفف هولى)	1.7	1.4	1.2	0.9
مادة متطايرة	34.6	37.6	32.2	19.1
رماد	0.6	3.5	4.6	9.6
تحليل كلى				
الكربون	84.4	82.2	85.8	88.7
(خالى من الرماد)				
الهيدروجين	5.4	5.7	5.3	4.0
(خالى من الرماد)				
الكبريت	1.0	2.3	0.9	1.0
(خالى من الرماد)				
النيتروجين	1.5	1.9	1.4	0.7
(خالى من الرماد)				
الأكسجين	7.7	7.9	6.6	5.6
(خالى من الرماد)				
القيمة الحرارية كيلو كالورى/ الكيلو جرام	8216.6	8216.6	8388.8	8244.4
القدرة على التكويك (بوثة)	كوك منتفخ	كوك منتفخ	كوك غير منتفخ	غير مكوك

عند الدراسة المجهرية وجد أن المكونات الشريطية للفحم تتكون من كينونة نبات يمكن التعرف عليه يسمى (Phyterals) أى من أصل نباتى. أنواع الفحم الأربعة مكونة من العديد من المكونات من دقائق عضوية الفحم البنية. حزم فحم الحبيبات (Durain) كمثال يشمل العديد من تلك الدقائق مثل (Vitrite)، (semi-، (micrinite)، (Cutinite0، (fussinite) الخ. والتي يمكن تمييزها بمختلف الخواص البصرية.

الفصل الرابع

غسيل الفحم

(Washing of Coal)

4

معظم الفحم عند خروجه من المنجم يحتوى على ملوثات مصاحبة له والتي يلزم إزالتها قبل استخدام الفحم. تزال الملوثات من الفحم بالغسيل. الفحم يحتوى على نوعين من الملوثات:

الملوثات المثبتة أو المتأصلة الملازمة :

وهذه مشتقة من النبات المكون للفحم والتي لا يمكن إزالتها من الفحم بالغسيل (عملية جديدة وهى استخدام زيت البترول لغسيل الفحم).

الملوثات الحرة:

وهذه الملوثات تكون ملتصقة على سطح الفحم وتشمل أساساً جسيمات صخرية وأوساخ والتي يمكن إزالتها من الفحم بالغسيل.

طبيعة الملوثات الموجودة فى الفحم هى من ثمانية أنواع:

- مخلفات المادة العضوية للنبات المكون للفحم.
- مادة معدنية دفعت نحو الكتلة المكونة للفحم أثناء فترة تكوينه.
- البيريت (FeS_2) الذى يتكون بتفاعل كبريتات الحديد مع المادة المكونة للفحم.
- المواد الرسوبية أثناء فترة تكوين الفحم.
- الرواسب المكونة خلال مستويات التوطن والتأسيس.
- الرواسب الملحية.
- الطفل، المحار، .. الخ من التربة السفلية والعلية.
- الرطوبة.

الهدف من غسيل الفحم :

خفض المحتوى من الرماد.

خفض المحتوى من الكبريت والفوسفور المفسد للفحم الميتاليرجى.

زيادة القيمة الحرارية.

تحسين خواص التكوين

زيادة نقطة الانصهار للرماد بإزالة الكلوريدات القلوية (المسئولة عن خفض نقطة الانصهار).

خفض الاستعداد لتكوين خبث مخلفات الاحتراق (Clinikering).

زيادة الكفاءة في الاستخدام.

أنواع عمليات الغسيل للفحم:

وهذه طبقاً للثلاثة أنواع التالية:

1- الفصل بالجاذبية:

أ- الطريقة الرطبة :

* مغسلة الغسيل.

* غربال، هزاز آلي لتركيز الخامات (Tigs).

* التصنيف بالتيار الصاعد

* منضدة هزازة، مخددة طولياً وأفقياً لفصل الخامات وتسمى (Wilfley table).

ب- الطريقة الجافة:

* الغربال الهزاز الآلي لفصل الخامات.

* المنضدة الهزازة.

2- طرق الطفو والرسوب:

المواد الصلبة الدقيقة - الرمل

الطفو بالماء - الماغنيتيت ومواد أخرى.

الطفو بالرغاوى

معظم الفحم يتم تنظيفه بالطريقة الجافة.

جدول (4/1) مظاهر وحدات تنظيف الفحم

ملاحظات	مجال الكثافة النسبية	مجال القطر لكفاءة المعالجة للفحم	
		مليمتر	العملية
مناسب لأي فحم صعب الفصل ولكن الفصل المسبق أساسى.	1.8 - 1.3	6-200	* استخدام مجال كثيف وحدة الفصل بالمجال للكثيف
	1.8-1.25	12.5 - 0.5	سيكلون للمجال الكثيف
مناسب للفحم الغير مدرج	2 - 1.55	0.5 - 150	استخدام الماء فقط الهزاز الآلى (Baum type)
			الهزاز الآلى (نوع الفلدسبار)
مناسب لسهولة إزالة المواد الدقيقة من الفحم يوفر كفاءة	2 - 1.55	0.25 - 0.6	المنضدة الهزازة (رطبة)
			عملية عدم استخدام الجاذبية
مناسب للردغة	-	0.5 - صفر	الطفو بالرغاوى
مناسب لإزالة الرماد والأوساخ الملتصقة بالفحم	.		التكتل بالزيت

طرق الغسيل التجارية:

طبقاً للخواص الطبيعية للفحم النقى والمادة المعدنية. أقصى العمليات تستخدم الاختلاف فى جاذبيتها النوعية والقابلية للبلل (Wettability). الجاذبية النوعية التى عندها يتم نظافة الفحم تتعين من بيان القابلية للغسيل والاعتبارات الاقتصادية. سهولة الغسيل عند جاذبية الفصل هذه يتم الحكم عليها من كمية مادة الجاذبية القريبة الموجودة فى الفحم، والتى تعرف بنسبة الفحم التى سوف تطفو فى المجال خلال 0.1 جاذبية نوعية لقيمة الفصل. كبر كمية مادة الجاذبية القريبة، تعنى زيادة صعوبة عملية النظافة، والعكس صحيح.

معامل الاحتكاك، والقابلية للبلل (Wettability) والارتداد لمرونته (Resilience) تستخدم فى قليل من عمليات الغسيل التجارية. بعض طرق تحضير الفحم اقترحت كذلك على أساس الخواص البصرية والكهربية. حجم وشكل الحبيبات الصلبة يؤثر فى كل عمليات نظافة الفحم إلى حد كبير أو قليل.

العمليات تسمى الجافة والرطبة طبقاً لمجال استخدام نظافة الفحم

العمليات	أساس الفصل
العمليات الجافة المنضدة الهوائية عمليات الهواء - الرمل عمليات (Berris ford)	الكثافة والاحتكاك. الكثافة والاحتكاك. الكثافة ومرونة الارتداد
العمليات الرطبة الفصل في المجال الكثيف / الثقيل جهاز الغسيل الهزاز (Jig) حوض الغسيل منضدة التركيز (منضدة wilfley) حوض التكثيف المحيطي عملية الطفو بالرغاوي	الكثافة ، الشكل والحجم الكثافة ، الشكل والحجم الكثافة ، الشكل والحجم الكثافة والاحتكاك الكثافة ، الشكل ، الحجم القابلية للبلل والكثافة

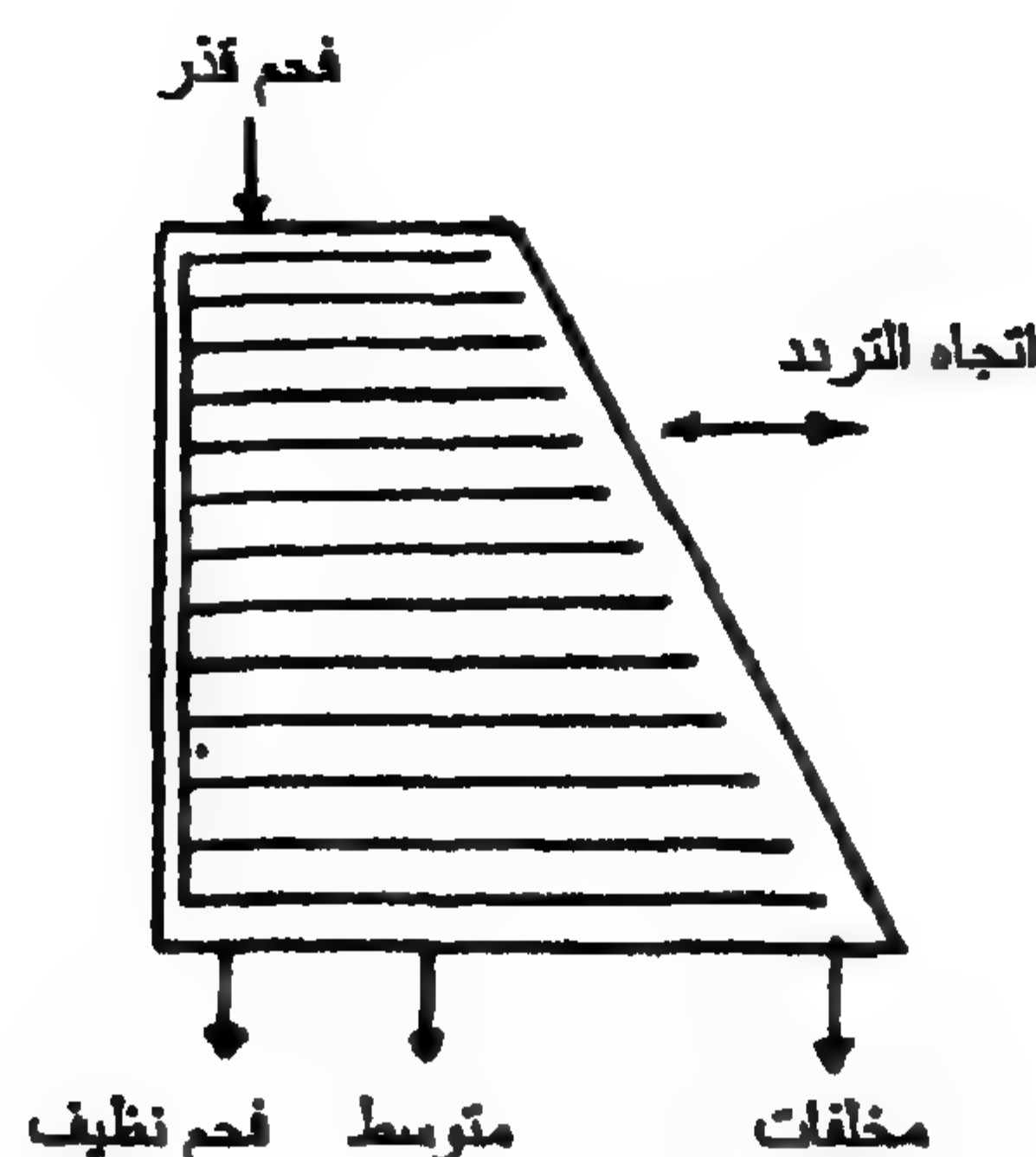
وصف عمليات الغسيل :

1- العمليات الجافة :

أ- المنضدة الهوائية : شكل (رقم 2)

المنضدة الهوائية هي منضدة مائلة مثقبة ومحززه وسريعة التردد (Reciprocating) يتم التغذية بالفحم من الجانب العلوي للمنضدة والذي يميل عرضياً. يتم إعطاء المنضدة حركة ترددية ويتم دفع الهواء خلال المنضدة. (حيث يستخدم الهواء للفصل فإنها تسمى العملية الهوائية). ينتشر الفحم على المنضدة حيث ينفصل إلى الفحم النظيف والمخلفات تحت تأثير الأداء المشترك لتدفق الهواء، الحركة الترددية ومقاومة احتكاك المنضدة.

يتم حجز المخلفات الثقيلة في التحريزات وينقل إلى نهاية المنضدة. الفحم النظيف يمر فوق التحريزات ويتحرك نحو الجانب السفلي للمنضدة. الفحم النظيف والمتوسط والمخلفات عديمة القيمة يتم تجميعها في أوعية استقبال منفصلة.



شكل رقم (2) المنضدة الهوائية

ب- عملية الهواء - الرمل : (Air - Sand)

عالق الرمل في الهواء والذي له جاذبية نوعية معينة مناسبة يستخدم كوسيط لغسيل الفحم حيث يطفو الفحم وترسب القانورات.

ج- عملية (Berris ford)

وهذه مبنية على الاختلاف في الرجوعية (الارتداد) للفحم النظيف والأوساخ. يتم إسقاط شحنة الفحم على سطح مائل محتوياً فتحة ذات عرض محدد. يطفو الفحم النظيف ويسقط على المستقبل بينما للقانورات تسقط خلال الفتحة.

د- مميزات العمليات الجافة:

- * عدم وجود تكاليف لتجفيف الفحم الرطب.
- * لا توجد مشاكل للتخلص من ردة المياه والأتربة الدقيقة.

هـ- عيوب العملية الجافة:

- * يجب أن يكون حجم حبيبات الفحم قريبه من بعضها وإلا فإن عمل الفصل ستكون ضعيفة.

- * الفحم الذي يصعب غسيله لا يمكن نظافته جيداً.

2- العمليات الرطبة :

أ- عازل المجال الكثيف أو المتوسط :

عمليات المجال الكثيف المختلفة هي للاستخدام على المستوى الكبير لاختبار الطفو والرسوب. أساساً توجد عمليتين تحت هذا العنوان.

1. عملية الفرصة باستخدام الحمام العميق.

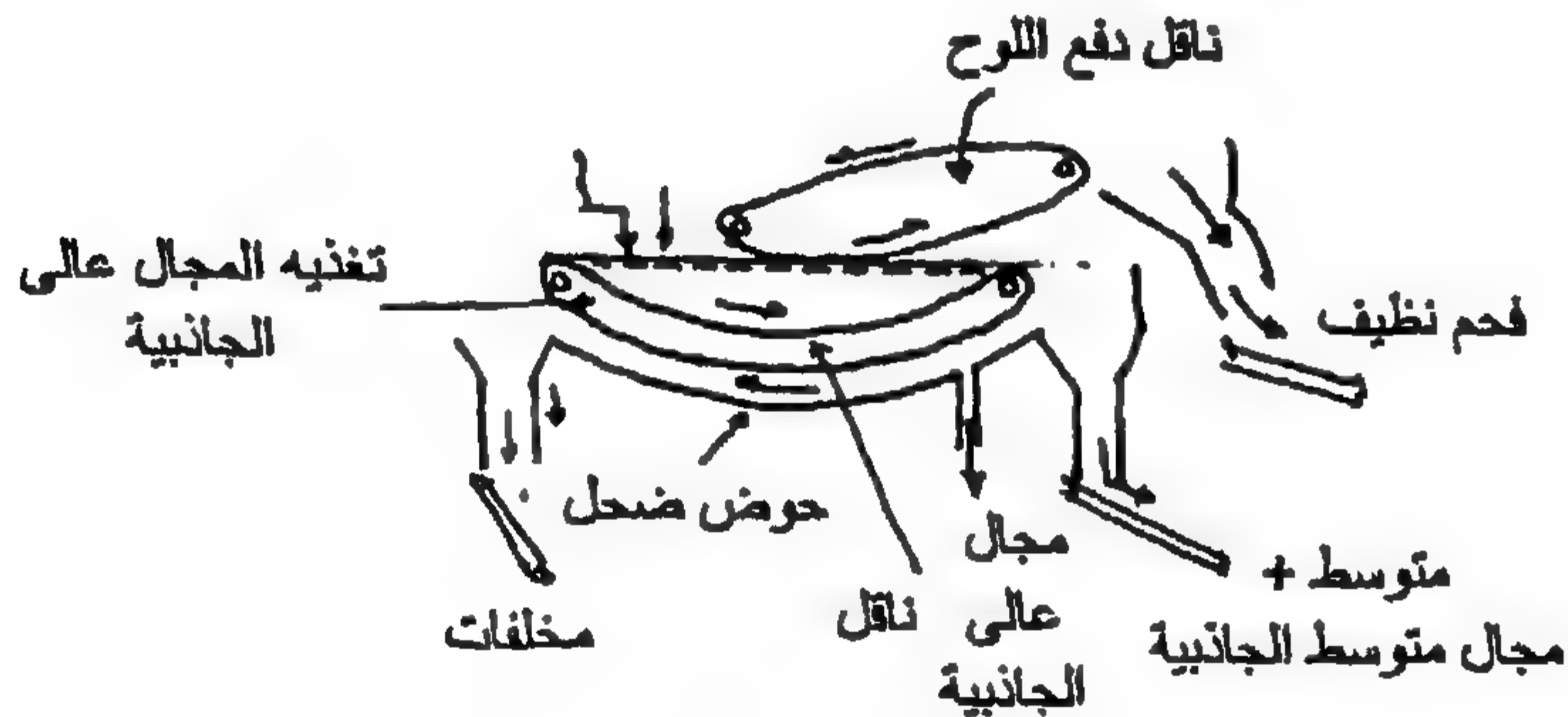
2. عملية (Tromp) باستخدام حمام ضحل.

- عملية الفرصة : (Chance process)

هنا يكون مجال الغسيل عبارة عن خليط من الرمل والماء بالنسبة التي تمكن من وجود كثافة نوعية متوسطة ما بين الفحم النظيف والرماد/ الأوساخ. يظل الحمام العميق من خليط الرمل والماء في الحوض حيث يطفو الفحم النظيف وترسب الأوساخ وتزال منفصلاً.

- عملية (Tromp)

هنا يتم توفير حمام ضحل من الصلب المطاوع بنقل لوح الدفع (push plate) لتفريغ الفحم النظيف، وقصائبة ناقلة للإزالة المنفصلة للمتوسط والمخلفات. يتم التغذية المنفصلة بمجال غسيل ذو جاذبية نوعية منخفضة وآخر ذو جاذبية نوعية عالية (كمثال ماء ورمل أو هيماتيت). كلا المجالين يتدفق أفقياً فوق كل عرض وعمق الحوض. كلا الناقلين يتحرك بالطريقة التي يتم بها تجنب وجود دوامة في المجال. المواد المتوسطة يمكن مسحها وعودتها ثانياً إلى الحمام شكل رقم (3).



شكل رقم (3) عملية (Tromp)

مميزات عملية الحمام الضحل مقارنة بالحمام العميق:

* الخفض في ارتفاع المبنى.

* زيادة في طاقة استخراج المادة القريبة من الجاذبية يمكن غسله

مميزات عملية المجال الكثيف:

الفحم الذي يحتوي على نسب عالية من المادة القريبة من الجاذبية يمكن غسله

بكفاءة (N = 99%).

- العمليات الأكثر استخداماً في غسيل الفحم:
- أدنى وأقصى طاقة تشبه الهزاز.

عيوب عملية المجال الكثيف:

- ليست ذات كفاءة في نظافة حبيبات الفحم صغيرة الحجم (أقل من 6 ملليمتر) حيث لزوجة المجال تؤثر على تلك الأحجام وتقلل من كفاءة العملية.
- نوعية المجال الصلب الذي يتم استعادته مع المنتجات النظيفة يكون كبيراً.

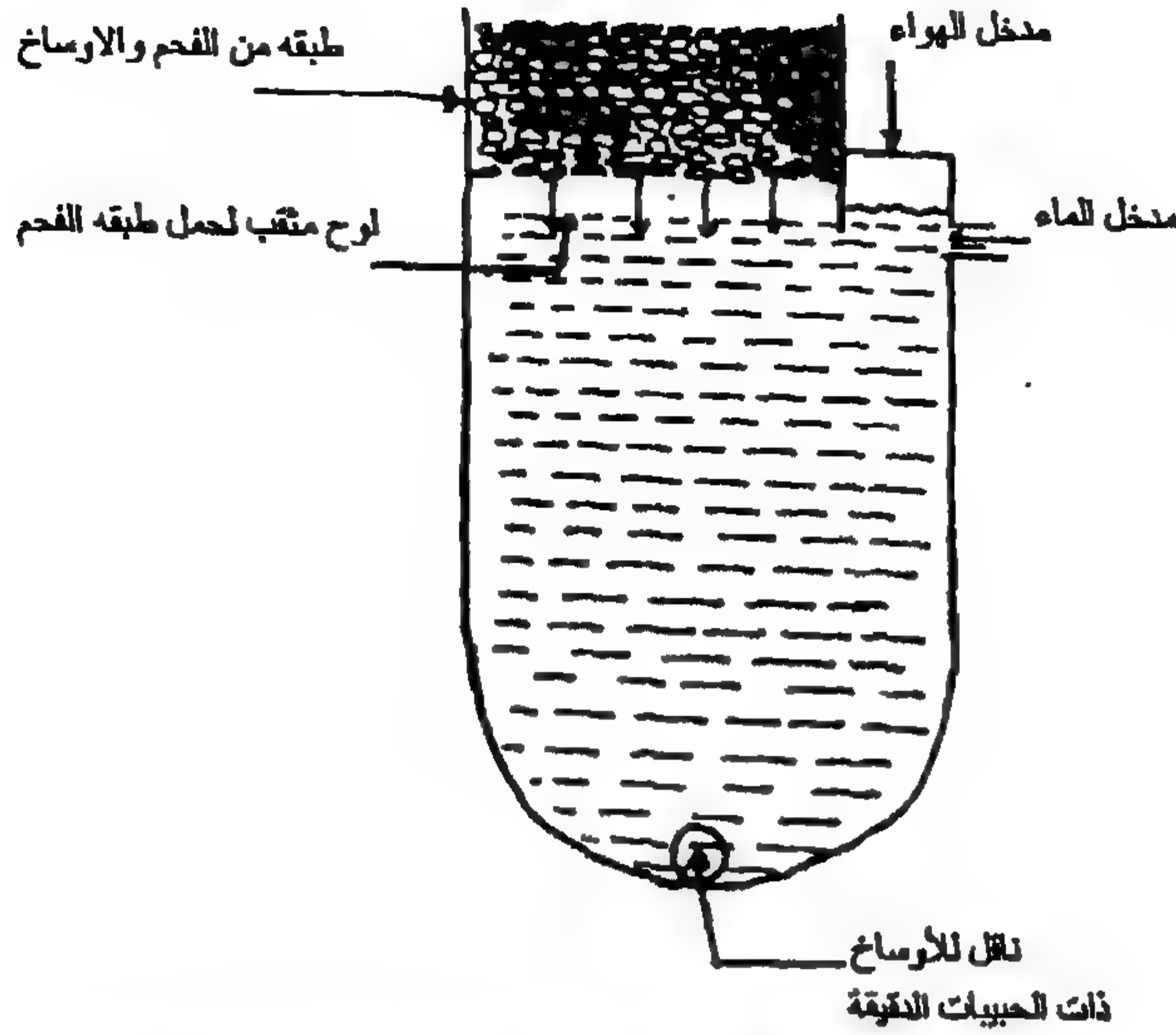
ج- الغسيل بالغريال الهزاز : (Jig washer)

الغسيل بالغريال الهزاز يستخدم كثيراً في محطات غسيل الفحم. في هذا تكون طبقة الفحم فوق سطح مثقب ومعرض من أن إلى آخر لتأثير تيار الماء الصاعد والهابط لفصل طبقة الفحم إلى عدة طبقات طبقاً للجاذبية النوعية. يكون الفحم النظيف أخف فإنه يتركز في الطبقات العليا وتتراكم الأوساخ في الأسفل. يتم إيجاد حركة نابضة للماء أما بواسطة كباسي ترددي، أو (Diaphragm) أو بدخول وخروج الهواء المضغوط بالتبادل كما في حالة (Baum Jig) والذي هو الأكثر استخداماً.

د- هزاز بوم : (Baum Jig)

هزاز بوم عبارة عن صندوق في شكل حرف (U) مقسم طولياً بواسطة قاطوع طولي إلى غرف الغسيل والهواء. قطاع الغسيل مقسم إلى جزئين كل به منخل. يتم إيجاد نبضات مائية في غرفة الهواء وترحيلها إلى غرفة الغسل المجاور.

يتم تغذية الفحم عند أحد النهايات لغرفة الغسيل. القطع الكبيرة للمخلفات تتجمع عند القاع للقطاع الأول. الفحم النظيف والأوساخ الدقيقة تحمل إلى الأمام فوق هدار نحو القطاع الثاني، هنا، ترسب المخلفات ويحمل الفحم النظيف بواسطة الماء المتدفق فوق هدار الصرف. يتم إزالة المخلفات من آن إلى آخر خلال محابس من كلا المقطعين. الأوساخ الدقيقة ترسب خلال المنخل نحو القاع وتزال بواسطة ناقل شكل رقم (4).



شكل رقم (4) مخطط لوحده الغسيل (Baum Jig)

مميزات الغسيل بالغربال الهزاز :

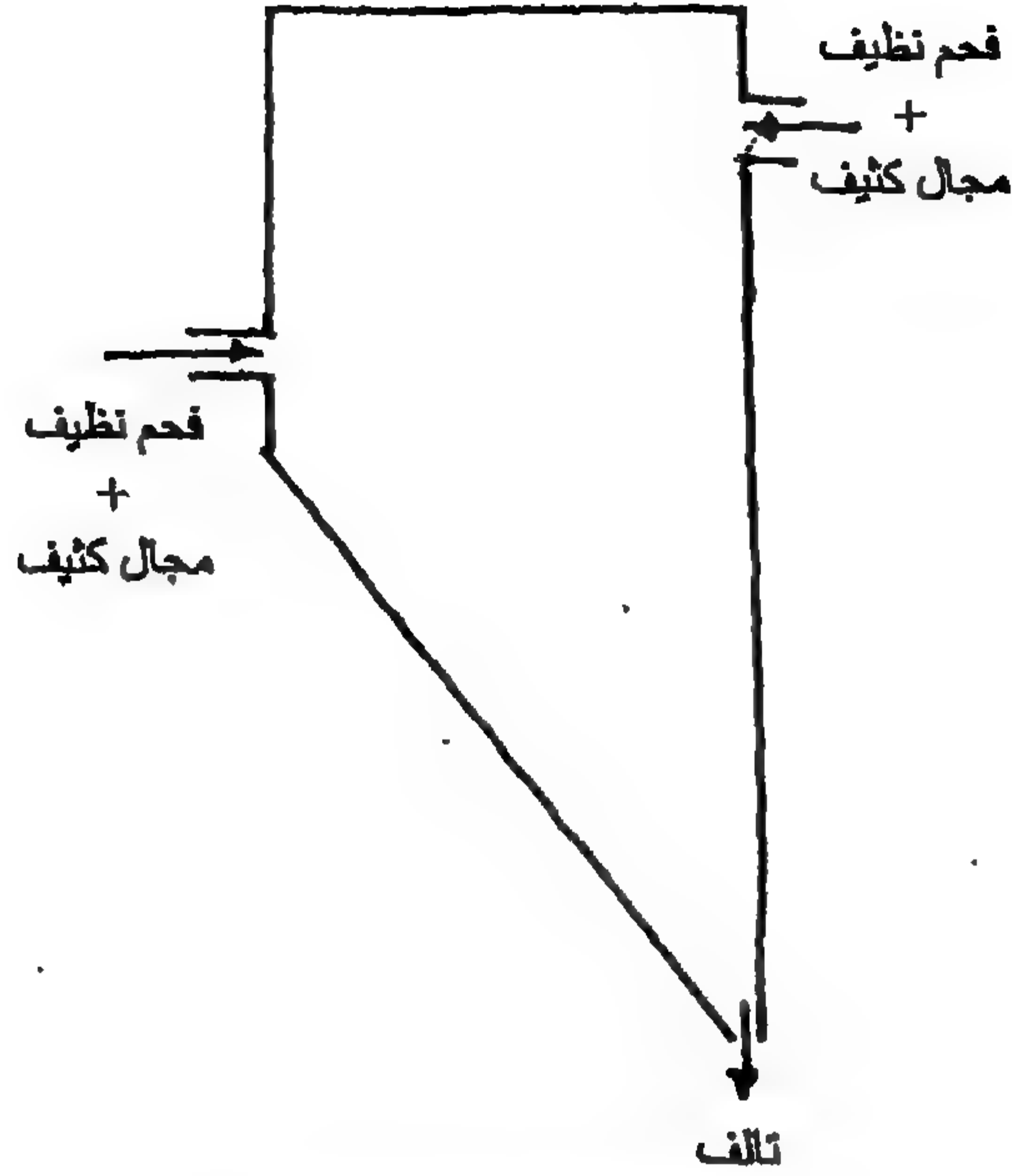
- يوفر كفاءة فصل جيدة للفحم حيث الأحجام أقل من (25-50 ملليمتر) مقارنة بجهاز الفصل بالمجال الكثيف.
- كفاءة عالية (98%) للفحم حيث 10% من المادة القريبة من الجاذبية.
- كفاءة عالية (200 - 400 طن / الساعة)، وتصل إلى 600 طن / الساعة.

عيوب الغسيل بالغربال الهزاز:

- لا يمكنه غسيل الأجسام الدقيقة أقل من 0.5 ملليمتر.

هـ- الغسيل بالطرد المركزي : (Cyclone washer)

الغسيل بالطرد المركزي عبارة عن حوض ترسيب حيث يتم استبدال الترسيب بالجاذبية بقوة الطرد المركزي. يتم تغذية وحدة الطرد المركزي بالفحم الخام الخالي من الجير وأكسيد الحديد على السيلكون. الطافي من السيلكون يحتوى المادة التنظيفة وخلافه يرسب. يتم غسيل المنتج بالماء. طاقة الغسيل بجهاز الطرد المركزي هي 70-150 طن/الساعة.



شكل رقم (5) غسيل بالحزون

مميزات الغسيل بالطرد المركزي:

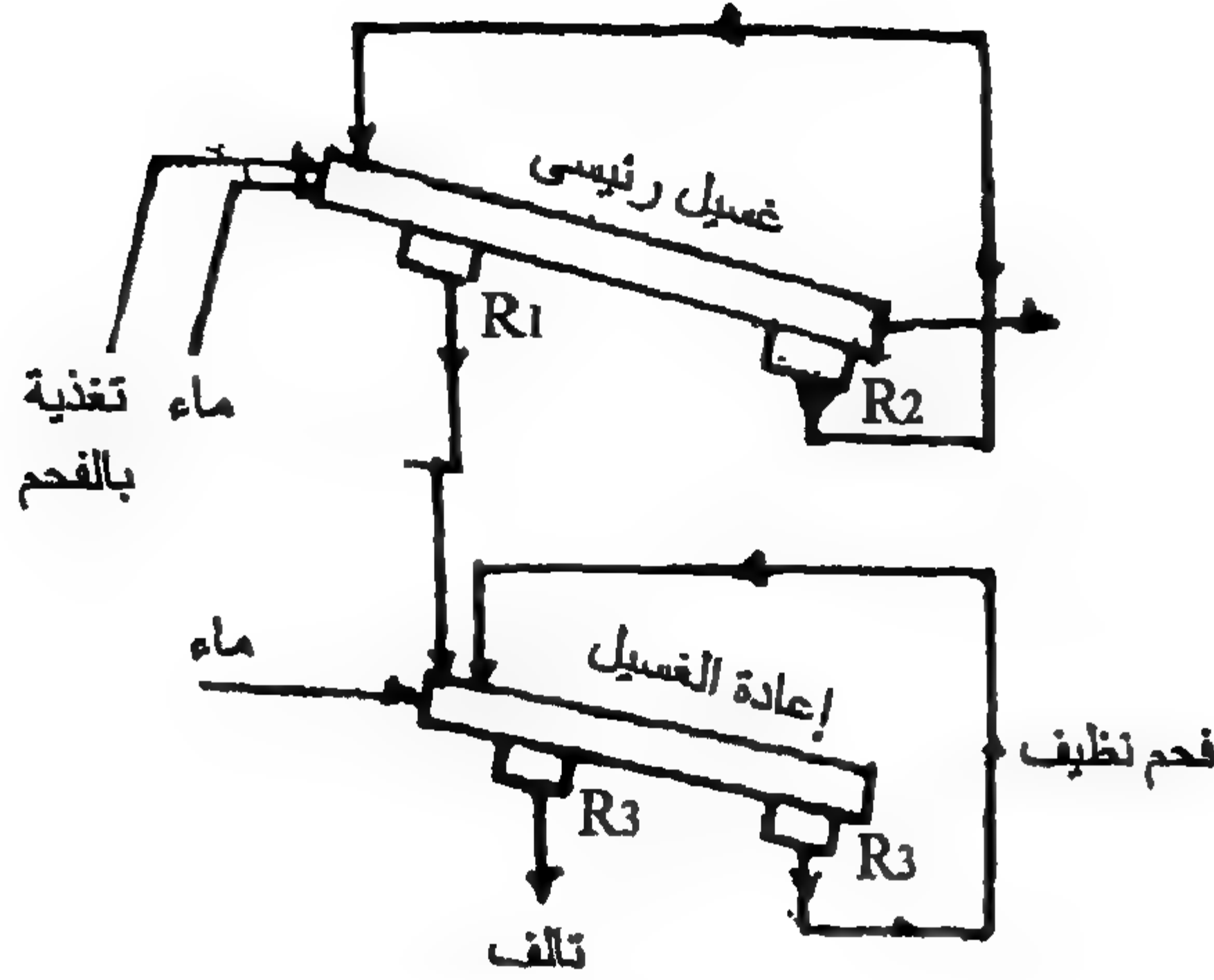
- كفاءة بالنسبة للأحجام الصغيرة للفحم.
- مرونة عالية في التشغيل.

العيوب:

- استهلاك طاقة.
- تكاليف عالية للصيانة.

أحواض الفسيل : (TROUGH WASHER OR LAUNDERS)

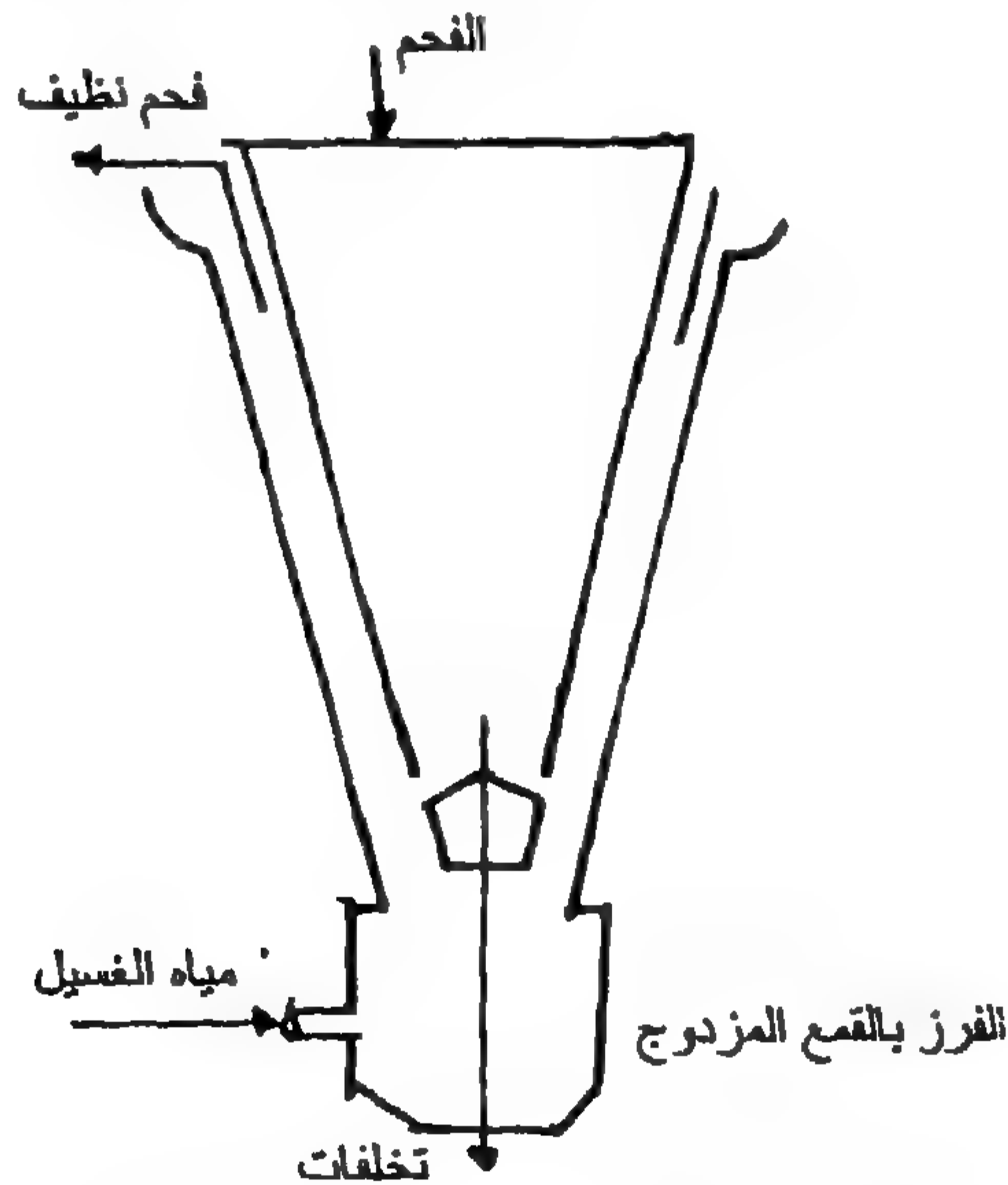
في حوض الغسيل، يتم تغذية كلا من الفحم والماء عند قمة حوض مائل حيث ترسب الأوساخ الثقيلة عند الطبقة السفلى وتظل طبقة الفحم النظيفة الخفيفة في الطبقة العليا وتتدفق نحو النهاية السفلى للحوض. تدفقات المخلفات تزال باستمرار خلال جيوب توضع على طول الحوض. المخلفات يمكن إعادة غسلها إلى حوض آخر لاستعادة كمية أخرى من الفحم النظيف.



شكل رقم (6) الغسيل

التصنيف بالتيار الصاعد : (UPWARD CURRENT CLASSIFIER)

نظام التصنيف بالتيار الصاعد هو باستخدام التصنيف بالقمعين. هنا يتم تغذية الفحم الخام خلال قمة وعاء قمعي مقلوب ودخول تيار ماء مستمر إلى أعلا خلال القاع. يتم الفصل بضبط سرعة الماء ما بين السرعة الانتهازية لسقوط حبيبات الفحم النظيفة وتلك للأوساخ. يتميز هذا النظام بإمكانية التغذية بالأحجام الكبيرة من الفحم شكل رقم (7).



شكل رقم (7) التصنيف بالقمع المزدوج

مناضد التركيز: (Concentration Tables)

منضدة ويلفلي (Wilfley Table): وهذه منضدة هزازة محززة طولياً وعرضياً وتعمل بنفس مبدأ المنضدة الهوائية حيث الفرق الوحيد أن الماء يستخدم بديلاً عن الهواء في الغسيل.

استخدام مناضد التركيز، أحواض الغسيل، التصنيف بالتيار الصاعد محدود بالنسبة للفحم حيث الأحجام متقاربة وله خاصية غسيل جيدة.

عملية الطفو بالرغاوى: (Frothfloaton Process)

في هذه العملية، يتم عمل رغوة في بطارية الطفو وذلك بعمل فقاعات هواء خلال الماء في وجود عوامل إحداث رغوة مثل الكريزول (Cresol)، أو زيت الصنوبر أو الكحوليات. عند إضافة مسحوق الفحم الخام إلى البطارية، فإن حبيبات الفحم النقي تلتصق بفقاعات الرغاوى بينما الأوساخ تبتل بالماء وتسقط في القاع. تلتصق حبيبات الفحم النظيف في الرغوة التي تطفو ويتم فصلها. هذا الفصل يتم تحسينه بإضافة عوامل تجميع مثل زيت معدني قليل اللزوجة (Spindle oil)، (Xanthates) الصابون. تتكون وحدة الطفو بالرغاوى من بطارية ذات عدد من خلايا الطفو ذات طاقة 5 - 10 طن في الساعة.

مميزات عملية الطفو بالرغاوى :

- مناسبة لحبيبات الفحم الدقيقة (أقل من 0.5 ملمتر) مثل تراب المنجم، دقائق الفحم، ومخلفات الغسيل والردغة.
- تستخدم خصيصاً لإنتاج فحم عالي النقاء لصناعة أقطاب الكربون الكهربائية.

العيوب :

- التكلفة العالية الرأسمالية والجارية.
- لا يمكنها نظافة كتل الفحم حيث يلزم أن تكون في شكل مسحوق.

المعالجة الأخيرة لغسيل الفحم:

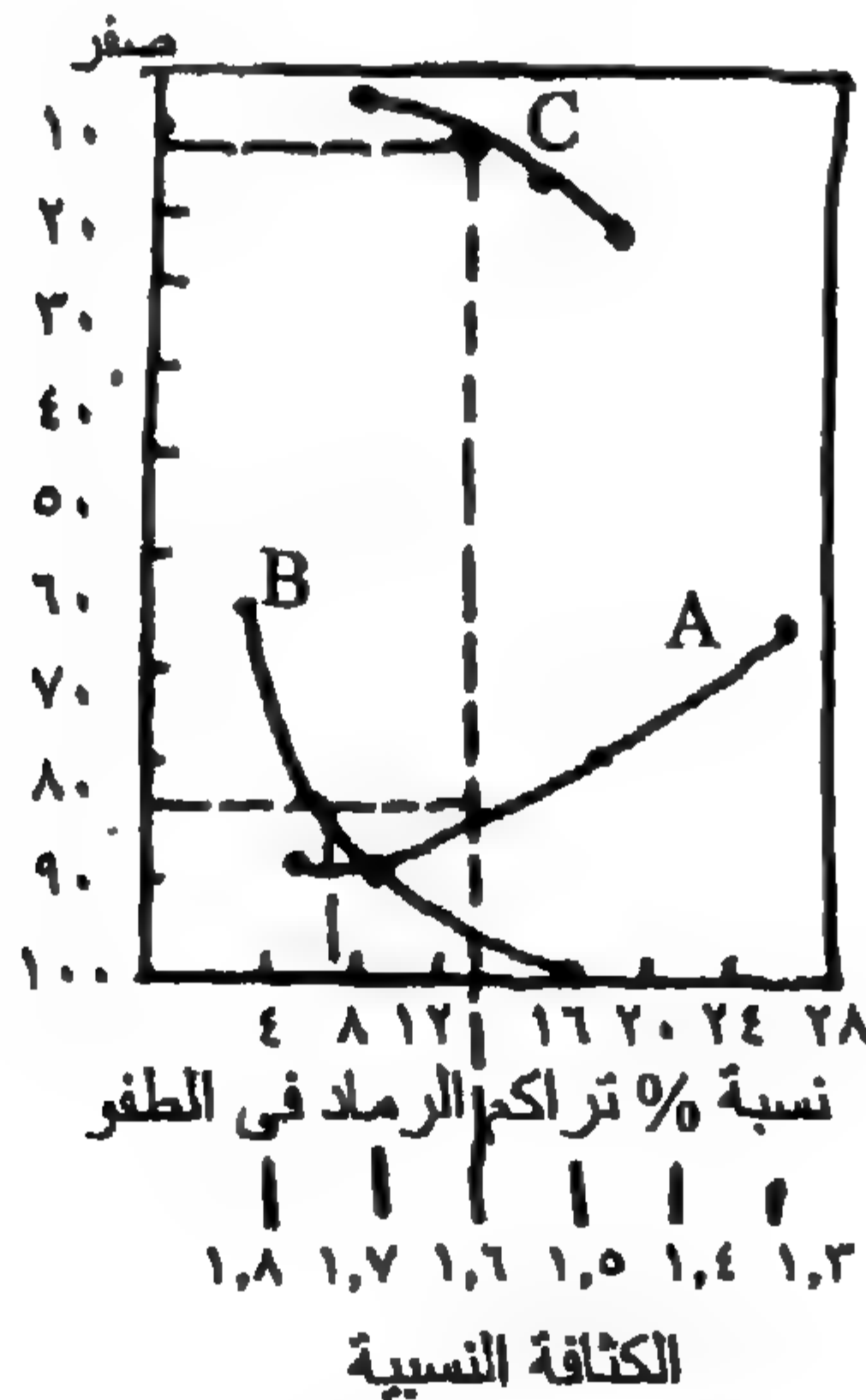
في عمليات الغسيل الرطب يكون الفحم مصاحباً له رطوبة كثيرة. تتم إزالة الماء من حبيبات الفحم الخشن في المصفاة الهزازة (Oscillating Screen)، أو بالطرد المركزي (Drainage Bunker). الحبيبات الدقيقة التي تكون ردة (Slurry) يتم إزالة

الماء منها باستخدام المرشحات أو المكثفات (Thickeners or Filters). في إزالة الماء من الردغة تستخدم مساعدات الترويب.

قابلية الفحم للغسيل: (Washability of Coal)

تتوقف عملية نظافة الفحم عموماً على الفرق في الكثافة ما بين الفحم والملوثات العالقة به. وهذه تزيل الملوثات الحرة وليست الملوثات المتأصلة. درجة إزالة الملوثات الحرة أو قابلية الفحم لتحسن نوعيته تعرف عادة بأنها قابلية الفحم للغسيل ويرمز لها بتحليل الطفو - الرسوب (Float-Sink). أبحاث القابلية للغسيل هذه يتم عملها مسبقاً وذلك قبل اقتراح نظام الغسيل للفحم. اختبار الطفو والترسيب يتم على أجزاء حجمية من خام الفحم يفصلها إلى أجزاء ذات كثافة متزايدة بواسطة سلسلة من السوائل بالنسبة لزيادة الكثافة النسبية في خطوات ذات 0.05 من 1.3 إلى 1.8. كل جزء يتم وزنه ويتم تعيين الرماد ويتم توقيع المنحنيات القياسية للقابلية للغسيل. للفحم سهل التنظيف يعطى إنتاج عالى من القسم ذو المحتوى المنخفض من الرماد (المنقى) ذو كثافة نسبية أقل من 1.5 وإنتاج منخفض للمتوسطات ذات كثافة نسبية ما بين 1.5 و 1.8. سهولة الفصل في المصنع تعتمد على القسم "القريب من الجاذبية" أى، نسبة للفحم ذات $0.1 \pm$ وللجاذبية النسبية تم اختيارها للتنظيف.

الجزء الراسب عند كثافة نسبية 1.8 يسمى "المخلفات" الفحم ذو القابلية السهلة للغسيل ينتج رماداً كثيراً في المخلفات. نموذج لمنحنى قابلية الفحم للغسيل موضح في الشكل رقم (8).



شكل رقم (8) منحنيات قابلية الفحم للغسيل

عند غسيل الفحم ذو 17.5% من محتوى الرماد المنقى المحتوى على 8% رماد، يمكن ملاحظة البيانات الآتية من الشكل رقم (8).

A = الكثافة النسبية (إنتاج)

B = إنتاج الرماد

C = توزيع المادة القريبة من الجاذبية.

لذلك:

إنتاج الفحم النظيف = 85% (المنحنى B)

الكثافة النسبية للوسط الثقيل الذى يستخدم = 1.6 (المنحنى A)

المادة القريبة من الجاذبية فى الفحم النظيف = 8% (المنحنى C)

بهدف الفصل بالكثافة (Density separation) فى المعمل، يستخدم محلول من رابع كلوريد الكربون، البروموفورم والبنزين، أو محاليل من كلوريد الزنك أو حامض الكبريتيك.

فى مجال الصناعة، تستخدم عوالق من حبيبات الرمل الصغيرة، بيريت (Baryte)، ماجنيتايت، طفل .. الخ فى الماء وذلك بسبب ارتفاع تكلفة تلك الكيماويات.

تتوقف الجاذبية النوعية للفحم على نوع الفحم والمحتوى من الرطوبة والمواد المعدنية. الجاذبية النوعية لأنواع مختلفة من الفحم والمواد المعدنية المصاحبة عادة للفحم طبقاً للجدول التالى (4/2).

الجاذبية النوعية	
1.37 – 1.28	الفحم البيتومينى النقى
1.6 – 1.4	الفحم المحتوى على طبقات من الطفل
2.64-2	الطمي ، الطفل والحجر الرملى
4.9 – 4	البيريت
2.7	الكالسيت
2.3	الجبس

تساعد عملية النظافة فى الفصل بين الفحم والملوثات بسبب الفرق فى جاذبيتها النوعية. نوعية نظافة الفحم تتم دراستها بما يعرف بعملية الطفو – الترسيب (Float – sink). يمكن فصل الفحم بغمره فى محلول له جاذبية نوعية متوسطة بين تلك للفحم والملوثات الرئيسية. المادة الأخف من السائل سوف تطفو، والأثقل سوف ترسب.

باستخدام سلسلة من المحاليل ذات جاذبية نوعية مختلفة، يمكن فصل الفحم إلى عدد من الأجزاء.

خاصية قابلية الفحم للنظافة هي الطريقة الهامة المتاحة لتعيين الحدود التي تمكن من نظافة الفحم. اختبار بيان قابلية الفحم للنظافة لنوع معين من الفحم يمكن عمله بالنظافة الميكانيكية وكذلك كمية الفحم لنوع معين. اختيار تالي سوف يبين السهولة أو الصعوبة التي يمكن بها تنظيف الفحم.

الأجزاء ذات الجاذبية النوعية أقل من 1.4 تتكون من فحم جيد ذو أدنى محتوى من الرماد. الأجزاء من 1.4 إلى 1.6 تكون متوسطة وقد تحتوى على رماد من 25 - 30%. المادة خلال هذا المجال لا تتأثر كثيراً بعمليات الغسيل العادية. الأجزاء أكبر من 1.6 تكون ذات محتوى عالي من الرماد ويتم التخلص منها باعتبارها من المخلفات.

بيانات القابلية للغسيل تجاه اختبار الطفو والترسيب لعينة الفحم:

يتم تحضير سوائل ذات جاذبية نوعية مخلقة إما بخلط السوائل العضوية في نسب مختلفة أو بعمل محاليل غير عضوية بتركيزات مختلفة. يتم أخذ السوائل في قنينات طويلة وتنظم في شكل زيادة الجاذبية النوعية. يتم وضع العينة في السائل ذو أدنى جاذبية نوعية. الجزء الأخف من السائل سوف يطفو والأثقل سوف يرسب. الجزء الذى يطفو على جاذبية نوعية معينة يعرف بأنه جزء الطفو عند تلك الجاذبية النوعية والجزء الذى يرسب يعرف بأنه جزء الرسوب. الراسب يتم عندئذ وضعه في الاعلا جاذبية نوعية التالية وفصل أجزاء الطفو والترسيب. بهذه الطريقة يتم جمع أجزاء الطفو والترسيب لمختلف الجاذبية النوعية ووزنها. يتم التحليل التقريبي (تعيين الرماد) يتم لكل الأجزاء الطافية والراسبة، ويتم توقيع البيانات لعمل منحنيات القابلية للغسيل.

منحنى القابلية للغسيل (للإنتاجية مقابل نوع الرماد) يبين كمية ونوعية الفحم الذى يتم الحصول عليه بالنظافة عند جاذبيات نوعية معينة للحصول على الجاذبية التي يتم استخدامها بهدف مقابلة متطلبات الرماد، فإنه يتم عمل تقدير بين مستويات الجاذبية النوعية.

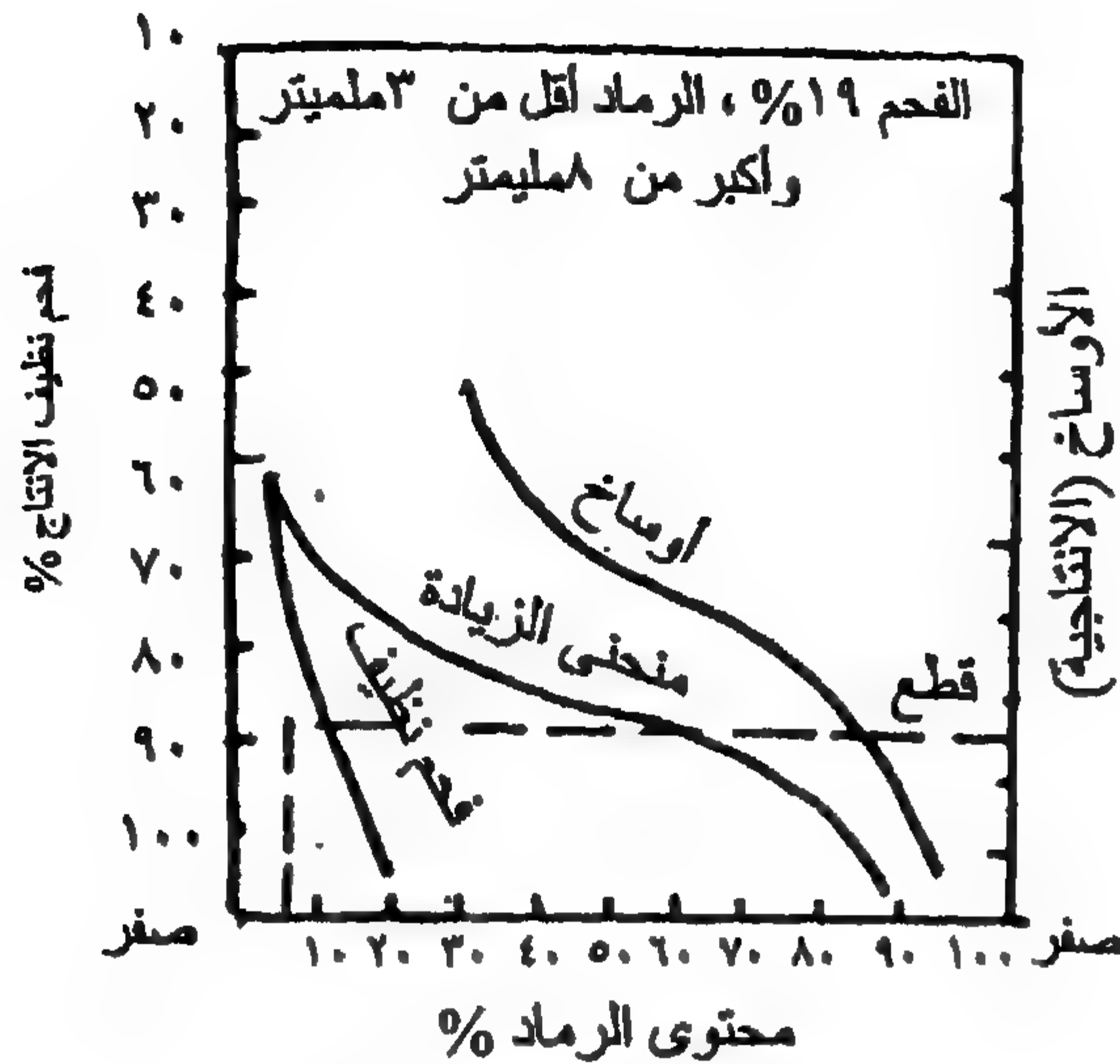
البيان الضروري لتوقيع منحنيات القابلية للغسيل يتم الحصول عليها في المعمل باختبار خواص الطفو - الرسوب لقسم من الفحم ذو حجم حبيبات معينة. لتعيين تلك الخواص، يكون من الضروري وجود عينة قياسية من الفحم المفتت إلى حجم حبيبات أعلا معين. عموماً حجم الحبيبات الأعلى يتم تعيينه بمواصفات السوق، بخواص الفحم، بطريقة استخراج الفحم من المنجم وبإمكانية معدة الاختبار.

نموذج لنتيجة اختبار الطفو والترسيب موضح في الجدول الآتي، ومسجل في شكل "منحنيات القابلية للغسيل" حسابات المحتوى من الإنتاج والرماد.

جدول (4/3) بيان القابلية للغسل الفحم ذو محتوى من الرماد

(A) للأقسام >3 ملليمتر وأكبر من 0.8 ملليمتر

الراسب التراكمي	الراسب %		الطفو تراكمي		الرماد تراكمي الوزن %	الرماد في الجزء كـ % من الكل	الطفو الجزئي		الجابنية النوعية للتفاقل
	رماد %	وزن %	الرماد %	الوزن %			الوزن %	رماد %	
44		40	2.3	60	1.38	1.38	2.3	60	1.3
60.7		26.8	3.7	73.2	2.7	1.23	10.0	13.2	1.4
79.0		18.8	5.3	81.2	4.32	1.68	26.0	8.0	1.5
84		15.8	6.8	84.2	5.42	1.1	36.8	3.0	1.6
91.5		8.8	12.0	91.0	11.0	5.58	82	7.0	1.7
95.0		3.0	15.8	96.0	15.2	4.2	87.3	4.8	1.8
CSA		CS	CFA	FC	CA	TA=FxFA/ 100	FA	F	حرف الكود
100 x FSA/CS		CF-100	100 x CA/CF	تراكم F	تراكم TA		المباشر التعطين	الوزن المباشر	الطريقة
/16.3 26.8 100x		-100 73.2	/2.7 x73.3 100	13.2 60+	1.38+ 1.32	/23x60 x 100 1.38			مثال
60.7-		26.8-	3.7-	73.2-	2.7 -				
لمنحني الفحم التقر		لمنحني الفحم التقر	لمنحني الفحم النظيف				لمنحني إضافي		الاستخدام



شكل (9) منحنيات القابلية للغسيل

سهولة فصل المادة المعدنية من الفحم تتوقف على طبيعتها والتي يمكن أن تكون من نوعين. أحدهما يتكون من مواد مشتقة من النباتات المكونة للفحم، والآخر يتكون من مواد مضافة إلى الفحم من مصادر خارجية والتي تعرف بالمواد المتأصلة والمضافة بالترتيب. جزء من المواد المعدنية الخارجية (المضافة) يكون ملتصقاً بمادة الفحم العضوية، وهذا يرجع إلى إضافتها إلى الفحم أثناء مرحلة تكوينه المبكرة. المادة المعدنية المتأصلة في الفحم لا يمكن إزالتها من الفحم بأي وسيلة ميكانيكية. المعالجة الكيماوية مثل الغسيل بالحامض يمكن استخدامها لهذا الغرض. محتوى المادة المعدنية المتأصلة في الفحم صغيرة حيث يصل إلى أقل من 0.5%. المادة المعدنية الخارجية يمكن إزالتها بالوسائل الميكانيكية. ولكن، الجزء الملتصق داخلياً يمكن فصله بصعوبة. يكون من السهل غسيل الفحم عندما تكون غالبية المادة المعدنية ترجع إلى الأوساخ والجسيمات الصخرية والتي اختلطت مع الفحم أثناء الاستخراج من المنجم أو عند ترسيب الأوساخ على الفحم أثناء النقل والتداول والتخزين.

خصائص القابلية للغسيل التي تقيم باختبار الطفو والترسيب التي تعتمد على أن حقيقة أن المواد المعدنية لها جاذبية نوعية أعلا من الفحم النقي. الجاذبية النوعية للفحم البيثومي النقي، الطفل، البيريت هي في المجال: 1.28 - 1.37، 2 - 2.64، 2.4 - 4.95%، على التوالي. باستخدام سوائل ذات جاذبية نوعية مختلفة، فإن عينة الفحم

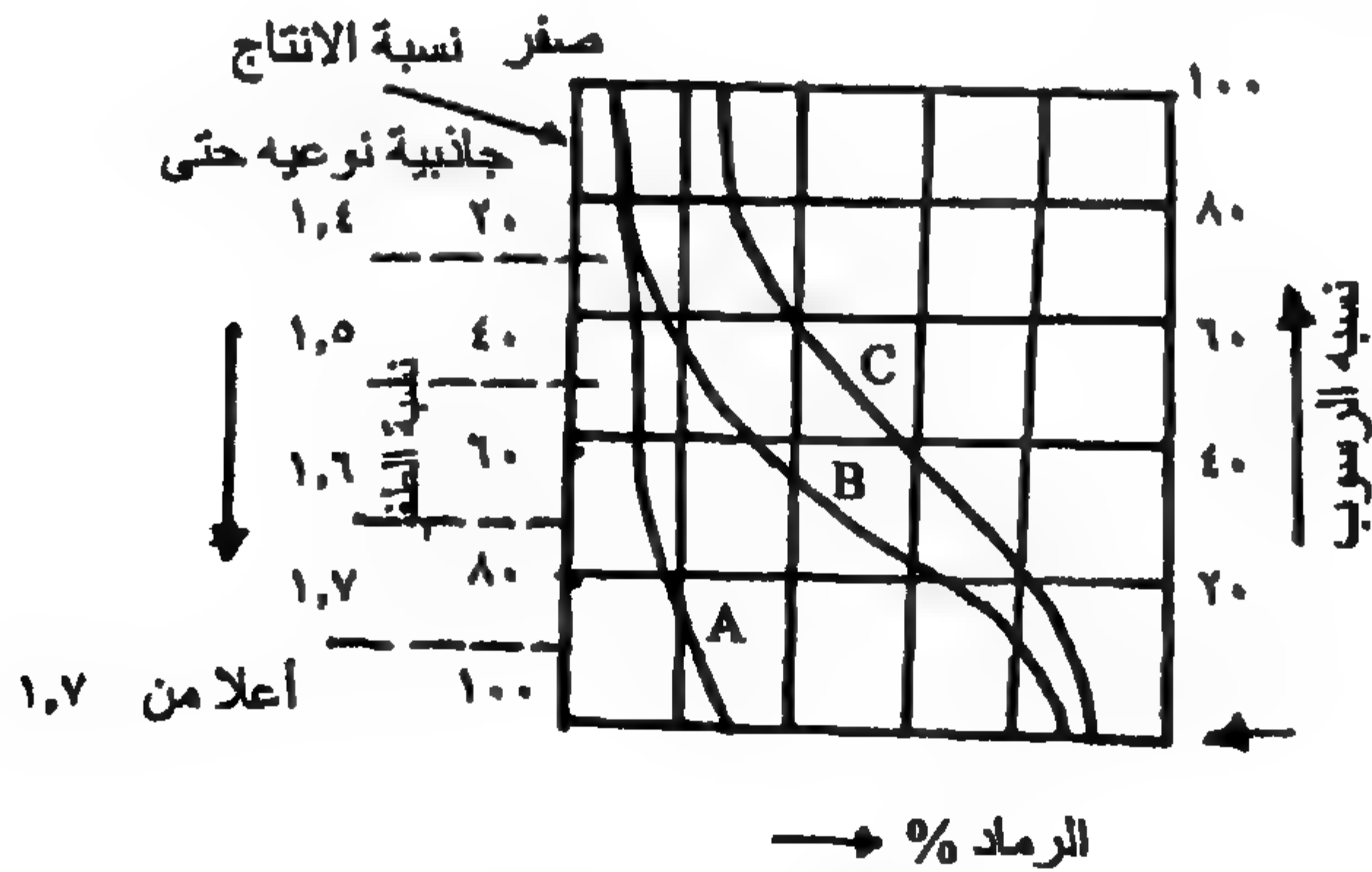
تقسم على عدد من الأجزاء بنظام زيادة فى الجانبية النوعية بالتالى لقيمة الرماد. عادة تلك المنحنيات يتم بناءها من نتائج اختبار الطفو - الترسيب.

منحنى إجمالى الطفو - الرماد.

منحنى إجمالى الراسب - الرماد.

منحنى خاصية القابلية للغسيل أو منحنى الرماد الفورى شكل (10) .

من المنحنيين الأولين، يمكن إيجاد أن إنتاجية الرماد للمنتج التنظيف (الطفو) والمخلفات الثقيلة (الراسب) عند جانبية نوعية معينة للغسيل. بالمثل إذا كان هناك اهتمام لمعرفة الجاذبية النوعية التى عندها سيتم عمل النظافة بالنظر إلى إنتاج أقصى مقدار من الفحم التنظيف خلال أعلا حد لقيمة الرماد، مع الاستعانة بمنحنى إجمالى الطفو - الرماد. يتم قراءة الإنتاجية للراسب ورماده من منحنى إجمالى الراسب - الرماد عند نفس الجاذبية النوعية. المنحنى الثالث يعطى خاصية قابلية الفحم للغسيل. ويتم بناء هذا المنحنى 0 البيان للعمود A مقابل البيان للعمود 3 من الجدول التالى. وذلك لبيان التغير للرماد من جسيم إلى جسيم فى نظام الزيادة للجاذبية النوعية العالية. لذلك فإن المنحنى يبين بوضوح كيف أنه من الصعب نظافة الفحم بالطرق الميكانيكية. بالنسبة للفحم سهل التنظيف، يجب أن يكون لهذا المنحنى إنحناء حاد على الجانب الآخر، فإنه يميل إلى خط مستقيم موصلاً أنظف جسيمات مع أقدار جسيمات فى حالة الفحم شديد الصعوبة كما فى الشكل (11). المعلومات الأولية عن قابلية الفحم للغسيل يتم الحصول عليها من البيان العدى لاختبار الطفو - الرسوب. إذا كانت إنتاجية الأجزاء صغيرة جداً عند جانبية نوعية 1.4 و 1.6، فإن ذلك يبين أن الجسيمات المعدنية ليست ملتصقة جيداً مع الكتلة العضوية وأن الفحم يسهل غسيله. إذا كانت إنتاجية تلك الأجزاء كبيرة، هذا يعنى أن معظم المادة المعدنية ملتصقة بشدة مع الفحم النقى حيث يصعب فصلها.

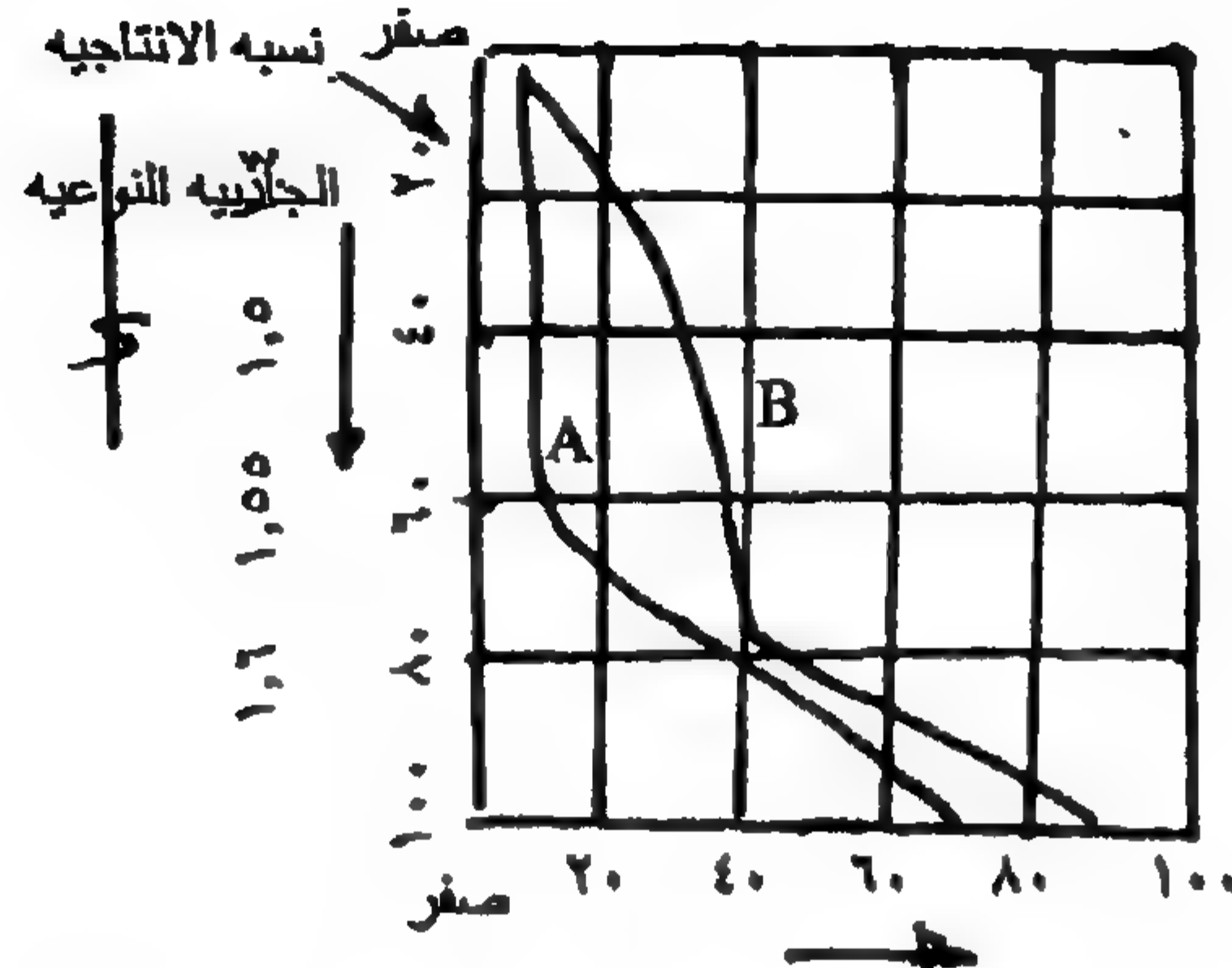


شكل رقم (10) منحنيات القابلية للغسيل

$b =$ منحني الخاصية

$a =$ منحني الرماد - اجمالي الطفو

$c =$ منحني الرماد - اجمالي للرسوب



شكل رقم (11) خصائص الفحم سهل الغسيل (A)

خصائص الفحم صعب الغسيل (B)

شكل (4/5) نتائج اختبار الطفو - الترسيب (مثال)

الاجمالية النوعية للفصل	انتاجية كل جزء %	الرماد لكل جزء %	انتاجية تراكمية اجمالية الطفو %	رماد اجمالي للطفو %	انتاجية تراكمية اجمالية الترسيب %	الرماد اجمالي الترسيب %	انتاجية تراكمية حتى الجزء المتوسط %
1	2	3	4	5	6	7	8
1.4	30	9	30	9	70	36.1	15
1.5	20	12	50	10.2	50	45.7	40
1.6	26	23	76	14.6	24	70.2	63
1.7	6	47	82	16.9	18	78.0	79
1.72	18	78	100	27.9	-	-	91

كفاءة الغسيل :

تستفيد عملية نظافة الفحم على الكفاءة التي تم بها فصل المنتج النظيف من الجزء الغير نظيف. مثالياً، يجب أن يكون الفصل تاماً وأن لا يكون هناك أي تحرك خطاً للجسيمات أي الجسيمات الثقيلة نحو المنتج والجسيمات الأخف نحو النفايات. هناك ثلاث معادلات لحساب كفاءة الغسيل وهي:

1. معادلة (Fraster and Yancey)

$$\text{الكفاءة \%} = \frac{\text{استعادة الفحم النظيف}}{\text{الاستعادة النظرية عند جاذبية نوعية معينة}} \times 100$$

$$100 \times \frac{\% \text{ الرماد في الفحم} - \% \text{ الرماد في الفحم النظيف}}{\% \text{ الرماد في الفحم} - \% \text{ الرماد في الفحم النظيف نظرياً}}$$

2- معادلة (Yancey and Geer)

$$\text{الكفاءة \%} = \frac{\text{استعادة الفحم النظيف} \times 100}{\text{الاستعادة النظرية عند نفس مستوى الرماد للفحم النظيف}}$$

3- معادلة (Anderson)

الكفاءة \% = 100 - (الراسب في الفحم النظيف + الطافي في المخلفات)
استعادة الفحم النظيف المتحصل عليها في وحدة الغسيل (Washer) يتم حسابها من ميزان الرماد كما في الآتي :

$$\text{الاستعادة \%} = \frac{\text{الرماد \% في المخلفات} - \text{الرماد \% في التغذية}}{\text{الرماد \% في المخلفات} - \text{الرماد \% في الفحم النظيف}}$$

المستخدم كثيراً هي المعادلة الأولى ولكنها لا تسمح بتفكك الحبيبات في عملية الغسيل الحقيقية والتي تطلق أوساخ أكثر من الفحم النقي وتغير خاصية القابلية للغسيل للفحم. هذا بالإضافة إلى الاستعادة العالية للمنتج المتدني النوعية يمكن أن ينتج عنها زيادة في الكفاءة أعلا من 100%. بالمثل، الفحم النظيف استثنائياً والذي له استعادة منخفضة سوف يعطي نتائج غير واقعية والمعادلة رقم (2) هي تطوير للمعادلة رقم (1). وهي أكثر بساطة ولا يحتمل أن تعطي نتائج غير واقعية، لأنها مبنية على الاستعادة النظرية عند مستوى الرماد الحقيقي وليس عند الجاذبية النوعية الثابتة الأصلية. في الأداء الحقيقي قد تختلف جاذبية الفحم عن قيمة الإطار الهيكلي (Setvalue). ولكن المعادلة لا تؤمن دقة النتائج من تفكك حجم حبيبات الفحم في عملية الغسيل. سلبيات المعادلتين السابقتين تكون غير موجودة في المعادلة رقم (3) جاذبية الفصل وكمية التحرك الخاطئ للجسيمات (الراسب في الفحم النظيف زائد الطافي في المخلفات) يتم تحديده من اختبارات الطفو - الترسيب للفحم النظيف والمخلفات. أي تغير في القيمة المحددة للجاذبية النوعية وخصائص القابلية للغسيل للفحم أثناء عملية الغسيل لذلك يتم أخذه في الاعتبار. ولكن المعادلة رقم (3) لا تبين كمية المادة الغير قابلة للاشتعال التي تحمل بواسطة الجسيمات التي تحركت في الاتجاه الخاطئ. الكمية الكلية للتحرك لا تقيس بدرجة كافية نوعية المنتجات.

معلومات من الجدول 4/4 والمنتجات في الشكل ص 40

إذا تم عمل قطع Cut عند جاذبية نوعية 1.6:

إنتاجية فحم "تظيف" = 84.2%

الرماد في الفحم النظيف = 6.8% من منحنى الفحم النظيف

الرماد في الأوساخ = 84% من منحنى الأوساخ

محتوى الرماد للجسيمات للوسخة الموجودة في الفحم النظيف = 36.8% من منحنى (Increment).

إذا كان الفحم النظيف مطلوب أن يحتوى على 3:5% رماد وأن القطع سيتم عمله عند جاذبية نوعية 1.5، والإنتاجية للفحم النظيف ستكون 81.2%.

منحنى الفحم النظيف يمثل أقصى كفاءة تنظيف ممكنة بالجاذبية أو الهز للفصل لهذا التدرج الحجمى للفحم.

الاختلاف في محتوى الرماد لمختلف الأقسام ذات حجم حبيبات مختلفة من الفحم هو الحد العملى. فى أى جزء محدد حجم الحبيبات للفحم، فإن الأوساخ فقط التى تظهر كجسيمات متفصلة (خالية من الفحم) يمكن فصلها بالجاذبية.

الفصل الخامس

تخزين الفحم – الأكسدة والاحتراق التلقائي

5

الفحم الذي تم استخراجه حديثاً من المنجم والمحتوى على مواد متطايرة، عند تخزينه بأحجام كبيرة فإنه تحدث له أكسدة هوائية (عند درجة حرارة منخفضة) بسبب وجود غاز الميثان والمواد المتطايرة الأخرى على السطح. هذا التفاعل المنتج للحرارة يسبب الارتفاع في درجة الحرارة للفحم، وفي حالة عدم إمكان إزالة الحرارة، فإنه تأتي مرحلة تالية حيث يبدأ الفحم في الاحتراق. هذا يسمى الاحتراق التلقائي الذي يؤدي إلى اشتعال النيران في مخزون الفحم.

إذا كان ارتفاع درجة الحرارة بسبب الأكسدة لا يزيد عن قيمة حدية (مثل 50°م لفحم اللجنيت، 80°م للفحم البيتوميني) فإن الاحتراق الفوري لا يحدث ولكن نوعية الفحم تتأثر طبقاً لدرجة الأكسدة.

أكسدة الفحم عند درجة الحرارة المنخفضة تسبب :

- انخفاض في قدرته على التكوين وفي قيمته الحرارية.
- انخفاض في المحتوى من الكربون ومن الهيدروجين.
- الانخفاض في حجم التدرج للحبيبات.
- زيادة المحتوى من الأكسجين.
- الاشتعال إذا زادت درجته الحرارية عن القيمة الحرجة.
- انخفاض الإنتاج من الغاز والقار عند الكربنة.

أكسدة الفحم المحتوى على نسبة عالية من المواد المتطايرة (أي أنه الفحم منخفض القيمة مقارنة بالفحم منخفض المحتوى من المواد المتطايرة على القيمة (رتبة أعلا).

هذا يعني أن فرص اشتعال النيران في فحم الانثرائيت قليلة مقارنة بالفحم البيتوميني. مع زيادة نضج الفحم، فإن استعداده للاشتعال بالنيران أثناء التخزين يقل. يجب ملاحظة أن معدل الأكسدة يتضاعف للارتفاع في درجة الحرارة مقداره 10°م.

يتم تعجيل الأكسدة عند درجة الحرارة المنخفضة بالآتي :

- ارتفاع درجة الحرارة.

- إمكانية تسرب الهواء في التخزين.
- وجود حبيبات صغيرة.
- وجود حبيبات مسامية أو هشة.
- التخزين في كومات ضخمة حيث نسبة السطح إلى الحجم تكون صغيرة على الجانب الآخر، الأكسدة عند درجة الحرارة المنخفضة يمكن تأخيرها بالآتي:
- التبريد إما بالتهوية أو برش الماء.

خفض التعرض للهواء أي بالتخزين في كومات مضغوطة أو التخزين تحت الماء. خفض حجم كومات التخزين بحيث يكون الفقد في الحرارة بالتوصيل وبالحمل الحراري نحو الجو مرتفعاً وبذلك يمنع ارتفاع درجة حرارة الفحم المخزن. يتحدد حجم وطبيعة كومات التخزين طبقاً لنوع الفحم ورتبته. كلما انخفضت رتبة الفحم كلما صغرت الكومة وزادت ضحالة وصغرت نسبة الفحم الدقيق لتجنب مخاطر الحريق. يتم تخزين فحم الانثرايث مع قلة المخاطر مقارنة بالفحم البيتوميني.

جدول (5/1) ظروف تخزين الفحم

العوامل	الظروف المفضلة للتخزين الآمن	الظروف الغير محببة للتخزين الآمن
الترجى الحجمى	عدم وجود فحم دقيق	وجود الفحم الدقيق المحتوى على حبيبات دقيقة من الكبريتيدات.
حجم الكومة	أقل من 200 طن للفحم البيتوميني والفحم عالى الرتبة، أقل من 50 طن لفحم اللجنيت.	أكبر من 200 طن للبيتوميني أكبر من 50 طن لفحم اللجنيت.
ارتفاع الكومة	أقل من 3 متر للفحم البيتوميني أقل من 1 متر لفحم اللجنيت	أكبر من 3 متر للفحم البيتوميني أكبر من 1 متر لفحم اللجنيت
فترة التخزين بعد الخروج من المنجم	أكثر من 6 أشهر	حتى 4 شهور للبيتوميني، حتى 1 شهر للجنيت
تاريخ التخزين	التخزين بعد التسخين الأولى والتبريد	الخروج حديثاً من المنجم
نوع الفحم	فحم شمعى، فحم أنثرايث جاف	لجنيت، فحم قدر محتوياً على أملاح الكبريتيدات.
موقع التخزين	أوضاع مفتوحة على أرض نظيفة ثابتة	ملتصقاً بمواسير ساخنة أو أسطح ساخنة، مخازن مغلقة مع الالتصاق بمخلفات زيتية.

الظروف المفضلة للتخزين الآمن تم تلخيصها في الجدول السابق. الحريق التلقائي يحدث عادة خلال من شهر إلى أربعة أشهر من خروجه من المنجم. الفحم السابق تخزينه مسبقاً لفترة تزيد عن ستة أشهر مع التعرض للهواء عادة يكون غير محتمل حدوث الحريق الفوري.

يمكن تجنب الحريق التلقائي بتصغير السطح المعرض لكتل الفحم وإعاقة التهوية. يزداد معدل الأكسدة مع زيادة الجذر التكعيبي للمساحة السطحية لكل وحدة وزن من الفحم. مساحة السطح المعرض يتم تقليلها بتجنب الفصل وكذلك بتعبئة الفحم بإحكام وبتجانس. تغطية الكومة بطبقة من الفحم الدقيق تساعد كذلك في خفض التهوية. إجراء مفيد آخر وهو بإحاطة كومة الفحم بجدار. كل تلك الإجراءات تقلل من مدى الأكسدة. طريقة أخرى وهي تنشيط التهوية بالطريقة حيث الحرارة المولدة يتم التخلص منها ولكن هذه الطريقة ليست عملية.

متى تم تخزين الفحم في كتل لمدة طويلة، فإن درجة حرارته يتم قياسها عند نقط مختلفة من الكومة من أن إلى آخر، أعلا من 70°م، يكون احتمال الاحتراق التلقائي زائداً، ولذلك فإن الفحم يجب استهلاكه قبل الوصول إلى درجة الحرارة الحرجة هذه. رش المياه يساعد فقط في المرحلة الأولى ولكن ليس بعد عبور نقطة الخطر. يجب عدم تخزين الفحم قريباً من مصدر حرارة.

المشاكل المتعلقة بتخزين الفحم تنطبق كذلك على الفحم في السفن، ومستودعات الفحم الحجري، أو الحمولات في المركبات. هنا تكون ظروف التهوية والقرب من مصدر الحرارة بحيث أن الاحتراق التلقائي يمكن أن يحدث في كميات صغيرة ذات كميات صغيرة أي أقل من 200 طن. لذلك، يجب الحرص نحو منع أي ارتفاع في درجة حرارة الفحم إلى ما بعد القيمة الحرجة.

الفحم الطازج حديث الخروج من المنجم يكون أكثر عرضة للاشتعال المفاجئ. هذا الخطر يحدث عادة خلال 4 - 5 أسابيع من خروج الفحم من المنجم. إذا كان تخزين الفحم قد تم بطريقة آمنة لمدة تزيد عن ستة أشهر، فإنه عندئذ لا يوجد احتمال حدوث الاحتراق التلقائي.

رغم عيوب الاحتفاظ بمخزون كافى من الفحم مثل ركود كمية كبيرة من العملة، إشغال مساحة مفيدة في المصنع، تكاليف العمالة في النوع المعقد للتداول/التكديس، الفقد في الأرضية، تلف في النوعية، أخطار الحريق، إلا أنه مازال من الضروري تخزين الفحم بكميات كافية لمواجهة عدم الوفرة وتآكل النقل. يوجد فقد في الفحم

بالنسبة للنوع والكم في التخزين بالإضافة لكونه معرضاً لأخطار الحريق. هذا الفقد الموضح فيما بعد يجب التحكم فيه إلى أقل ما يمكن مع اتخاذ إجراءات الأمان المناسب لتجنب الاشتعال الفوري. الفقد المحتمل حدوثه عند تخزين الفحم هي:

- الفقد بالأكسدة (تجوية الفحم)

- فقد الرياح.

- فقد الأرضية.

- فقد الفحم بالحريق التلقائي.

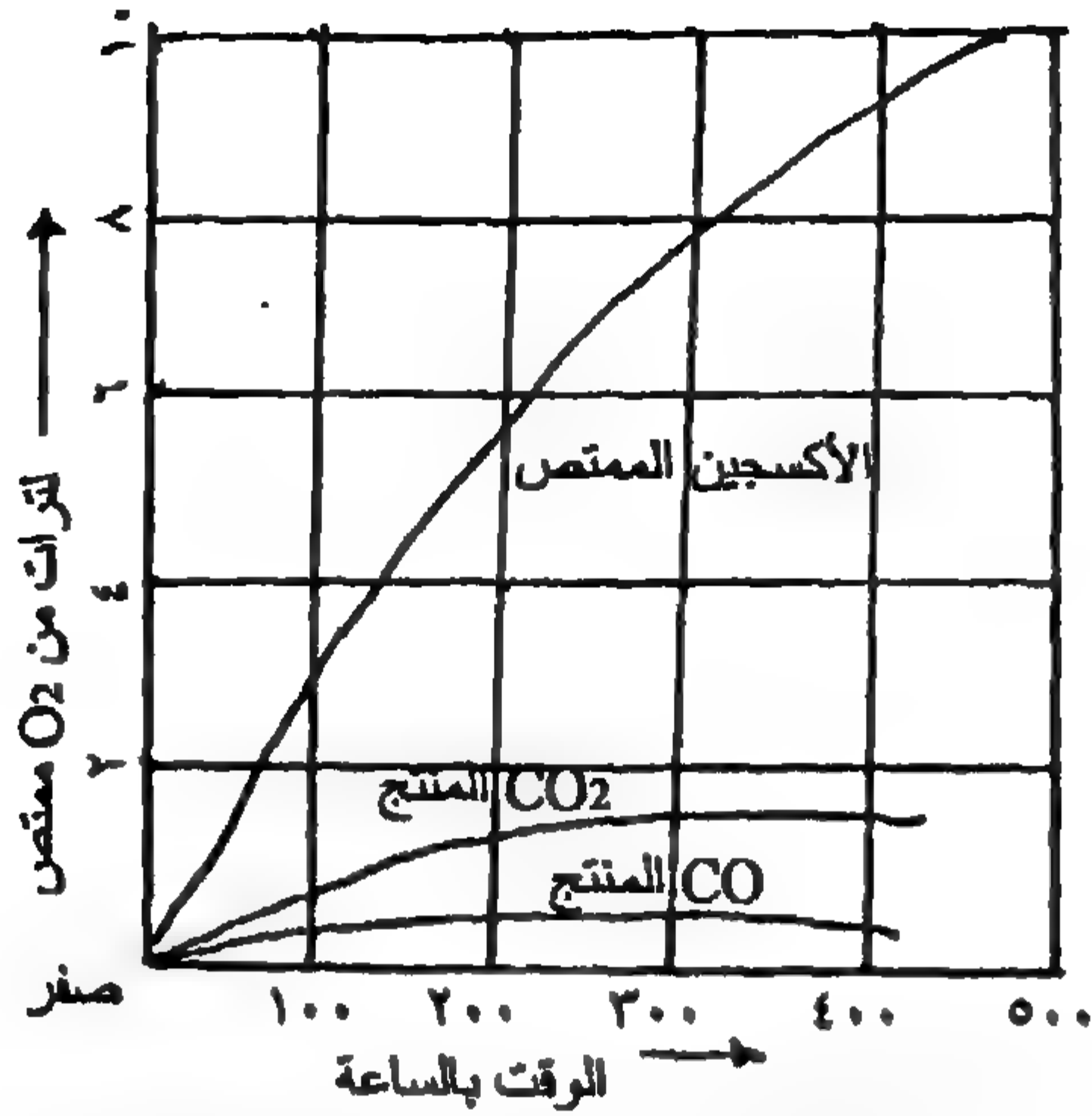
الفقد بالأكسدة :

لحظة خروج الفحم من المنجم، فإنه يبدأ في امتصاص الأكسجين من الهواء الجوى، وذلك عند درجة الحرارة العادية. مع زيادة درجة الحرارة للفحم، يتم تعجيل امتصاص الأكسجين.

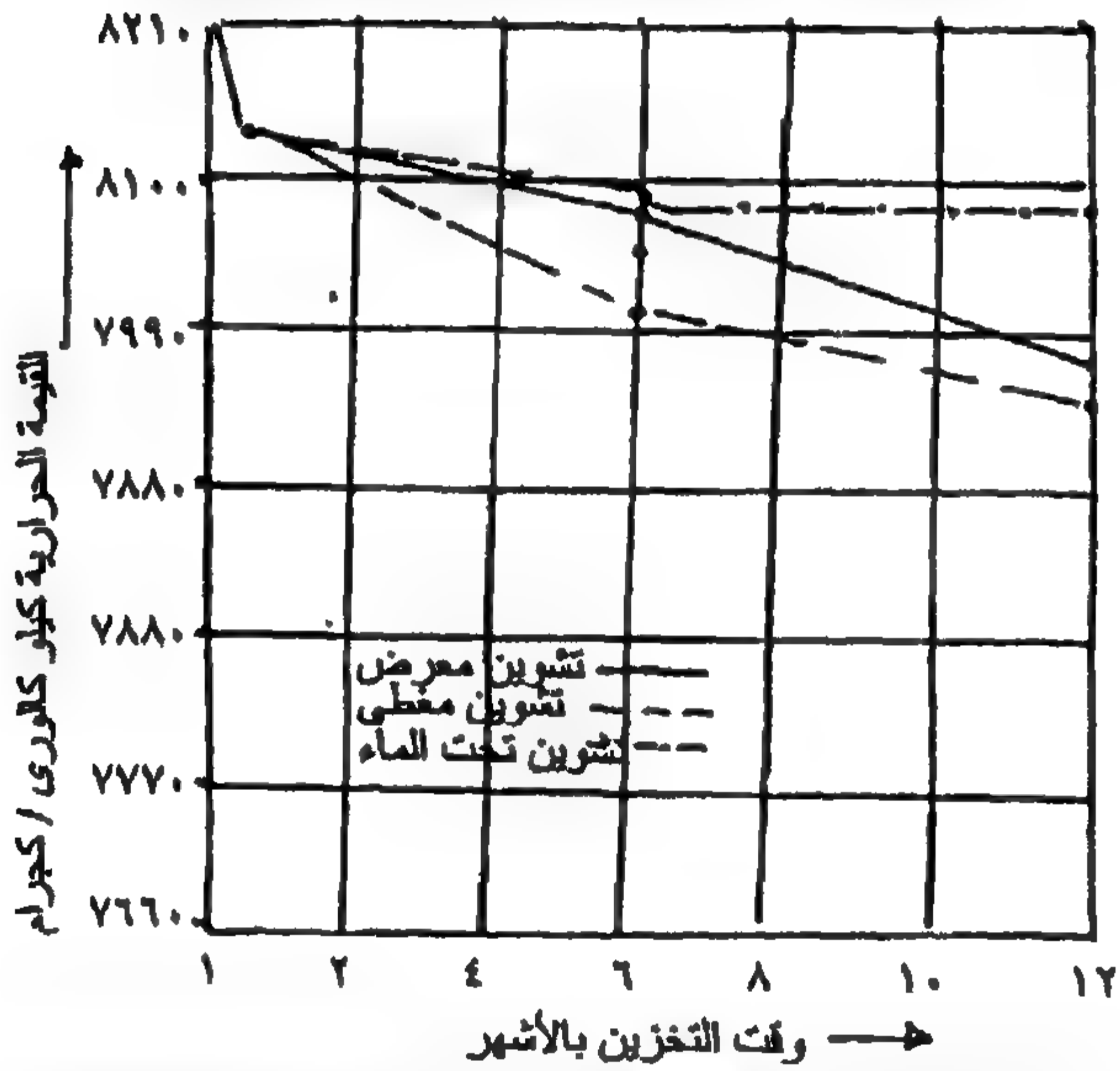
امتصاص الفحم للأكسجين ينتج عنه تلف في نوعية الفحم. عند وصول امتصاص الأكسجين إلى نقطة التشبع، فإن التلف يتوقف.

التجارب على تأثير الأكسجين على الفحم، أوضحت أن 1% من الأكسجين في الفحم له نفس التأثير مثل محتوى الفحم من الرماد بنسبة 1%. كلاً من الأكسجين والرماد لهم نفس تأثير ضعف القيمة الحرارية. الشكل رقم (13) يوفر فكرة تقريبية نحو امتصاص الأكسجين بواسطة الفحم مع الوقت. الشكل رقم (14) يوضح تأثير زمن التخزين على القيمة الحرارية للفحم. الشكل رقم (15) يوضح العلاقة بين قيمة التسخين للفحم ونسبة الكربون/ الأكسجين + الرماد مع استمرار ثبات الرماد، زيادة الأكسجين في الفحم.

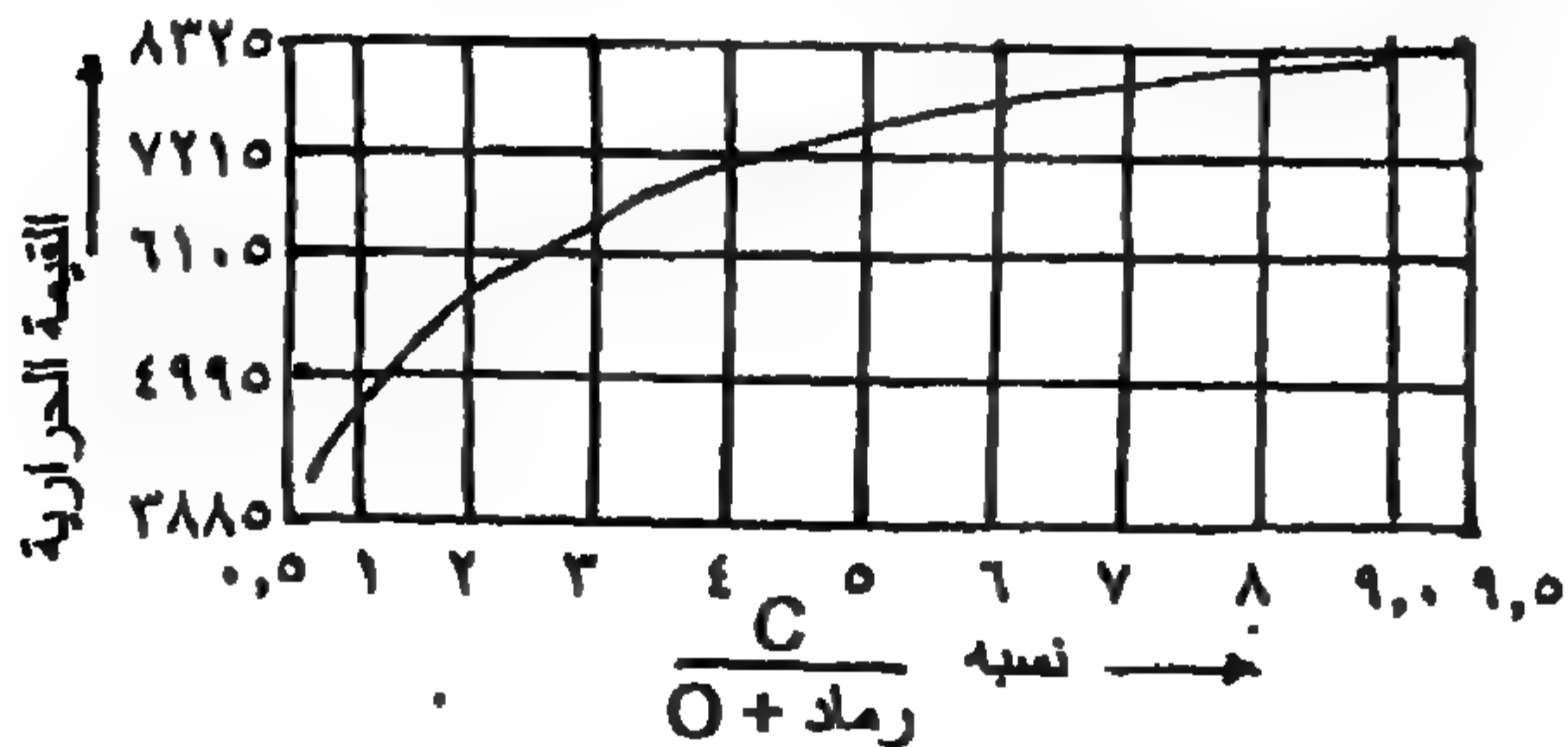
(الأكسجين الممتص)، ستخفض القيمة الحرارية للفحم. ولكن في حالة عدم ارتفاع درجة حرارة الفحم أعلا من 6°م، فإن الفحم البيتوميني سوف يعانى من انخفاض قليل من القيمة الحرارية. مع مراعاة ما سبق، فإنه يجب عدم السماح بتخزين الفحم لمدة طويلة.



شكل (13) معدل امتصاص الفحم للأكسجين



شكل (14) زيادة القيمة الحرارية للفحم عند التجوية



شكل (15) العلاقة بين القيمة الحرارية للفحم والنسبة C / رماد + O

فقد الرياح : (Wind Loss)

طبقاً لهبوب الرياح، فقد قدر أنه يتم فقد من 0.5 إلى 1% من الفحم. ولكن توفير السيلونات/ المستودعات، الحجرات وتطوير طرق التداول طبقاً للموقف سوف يقلل من الفقد بفعل الرياح.

الفقد على الأرضية : (Carpet Loss)

عموماً يتم تفريغ شحنة الفحم من العربات وتخزينها على الأرض والتي لا تكون معدة لهذا الغرض. ينتج عن ذلك خلط مواد التربة مع الطبقة السفلى للفحم. هذا الفقد يمكن تجنبه بسهولة برصف أرضية التشوين.

فقد الفحم بسبب الاحتراق التلقائي:

بسبب الاحتراق التلقائي يتم فقد كمية كبيرة من الفحم. ارتفاع درجة حرارة الجو تساعد على تفاعل الأكسجين مع الفحم في مساحة التخزين. يبدأ امتصاص الفحم للأكسجين بمجرد خروجه من المنجم، تكون الأكسدة سريعة في الفحم حديث الخروج من المنجم عند درجات الحرارة العالية. تم وضع بعض الحقائق نحو هذا الموضوع كالآتي :

- أكسدة الفحم هي عملية مستمرة تتوقف على الوقت والظروف.
 - يزداد معدل الأكسدة مع زيادة درجة الحرارة وخفض حجم حبيبات الفحم.
 - لنوع معين من الفحم، توجد درجة حرارة حرجة دونها لا يحدث احتراق تلقائي. الوصول إلى درجة الحرارة هذه واستمرارها يتوقف على الظروف الخارجية. ولكن عند درجة الحرارة أعلا من درجة الحرارة الحرجة فإن الأكسدة تتوقف على الظروف الخارجية.
 - الظروف الخارجية التي تسبب الوصول الأولى لدرجة الحرارة الحرجة هي:
 - مصدر الحرارة الخارجية مثل أشعة الشمس، القرب من مواسير البخار، عادم الأفران..الخ.
 - صغر حجم حبيبات الفحم والتي تعطي زيادة في المساحة السطحية التي تلتصق مع الهواء الطلق (الأكسجين).
 - الفحم ذو المحتوى العالي من الرطوبة والأكسجين له درجات حرارة حرجة منخفضة نسبياً ويكون معرض للحريق التلقائي.
- للتخزين الآمن يجب إتباع الخطوات الإرشادية الآتية:

*** رماد الفحم:**

كلما أمكن ذلك، يتم فصل رماد الفحم واستخدامه أو التخلص منه مبكراً ما أمكن.

*** التهوية:**

لمنع اختراق الهواء إلى كومة الفحم، يفضل حائط من ثلاث أجناس مع أرض صلبة، التهوية يجب خفضها بطرق مختلفة مثل دمك السطح المعرض..الخ.

*** المكان:**

مساحة التخزين يجب أن تكون بعيدة عن مصادر الحرارة الخارجية.

*** ارتفاع الكومة :**

ارتفاع الكومة يجب أن لا يزيد عن 3 متر.

*** الكومة القمعية:**

يتم تجنب الكومة القمعية للفحم، فهي تزيد المساحة المعرضة وتساعد على دخول الهواء داخل الكومة.

*** طول فترة التخزين :**

يجب تخزين الفحم لفترة زمنية طويلة وخاصة أثناء فصول الصيف.

*** كومات صغيرة :**

الهواء يوفر الأكسجين للفحم للاحتراق التلقائي والذي ينتج عنه ارتفاع في درجة الحرارة، على الجانب الآخر فهو يوفر تأثير تبريد عندما يزداد ويتدفق ويساعد في تشتت الحرارة. الموازنة بين ارتفاع درجة الحرارة وتشتت الحرارة تتوقف على الظروف المحلية. يلاحظ عموماً أنه في كومة معينة، يتم احتراق الفحم داخل الكومة، ويحترق بدون لهب حيث يتحول إلى رماد، ولكن خارج الكومة يكون أبرد، ولا يحترق. تشتت الحرارة في الكومات الأصغر يكون أسرع ولذا فإنه يفضل عدد من الكومات الصغيرة مقارنة بكومة كبيرة.

*** تحريك المخزون :**

الفحم الثابت يجب تحريكه واستهلاكه لتوفير مساحة للفحم الجديد. تخزين الفحم لمدة طويلة يتم تجنبه.

*** قضيب الاختبار Test-rod**

يتم ملاحظة درجة الحرارة في أماكن مختلفة من المخزون مرة واحدة على الأقل كل أسبوع وذلك باستخدام قضيب الاختبار. عموماً يعتبر ارتفاع درجة الحرارة إلى 60°م إنذار لبدء الاحتراق التلقائي، مع توقع الارتفاع البطيء في درجة الحرارة خلال الكومة، بما يؤدي إلى الاحتراق بدون لهب داخل الكومة. يجب توفير نقط محبس لمياه الحريق (المطافئ) قريباً من التخزين وذلك لتوفير المياه عند الطوارئ لغمر الفحم الساخن.

*** في حالة وجود لهب داخل الكومة :**

أفضل خطوة هي إزالة الفحم الساخن واستخدامه، وعزل الفحم الساخن عن الذي لم يتأثر. الفحم الساخن يتم رفعه ونشره في شكل طبقة رقيقة على الأرض. في معظم الحالات هذا ساعد على خفض درجة الحرارة إلى العادية. في بعض الحالات نفع الفحم المشتعل بالماء الزائد وجد أنه مؤثراً. رش كمية صغيرة من الماء تزيد من شدة الحرارة/ الاشتعال بدلاً من التبريد ومن المحتمل أن هذا يرجع إلى تكون H_2 و CO وكلاهما قابل للاشتعال.

الفصل السادس

الوقود المسحوق

Pulverised Fuel

6

معدل احتراق الوقود الصلب بطيء بسبب صعوبة الالتصاق بين الوقود والأكسجين. يمكن زيادة معدل الاحتراق بزيادة المعدل الذى يتم به دفع الهواء ولكن هذا يعنى الإمداد بالهواء الزائد بما ينتج عنه فقد فى الحرارة. كذلك يمكن زيادة معدل الاحتراق بتحويل الوقود إلى مسحوق بحيث يحدث الالتصاق بين الوقود والهواء بسهولة.

فوائد تحويل الوقود الصلب إلى مسحوق

- يمكن من الخلط المتجانس والتام مع الهواء الضرورى للحرق ولذلك يمكن أن يتم احتراقه كلياً.
- يمكن تداوله بسهولة مثل الوقود السائل ويمكن نقله خلال المواسير.
- يمكن التحكم بسهولة فى درجة حرارة الفرن بزيادة أو خفض معدل الاحتراق باستخدام محبس مثل الوقود السائل/الغاز.
- الجو داخل الفرن يمكن بسهولة استمراره كمؤكسد أو كمختزل والذى له ميزه كبيرة فى الأفران الميتاليرجية.
- يمكن استخدام الفحم منخفض النوعية مع الحذر من الفحم على المحتوى من الرماد لتجنب حمل الغبار وحبيبات الرماد نحو الجو.
- الحرق يمكن أن يتم بنسبة قليلة من الهواء الزائد، لذلك فإنه يمكن تحقيق درجة حرارة عالية للهب وكفاءة عالية.
- أقصى كفاءة تكون ممكنه بسبب تنظيم معدل الإمداد بالوقود والإمداد بالهواء وبالتحكم الآلى.
- انخفاض العمالة ومعظم الصيانة تكون خارج الفرن.
- مرونة أكبر فى التحكم. وخفض الفقد.

عيوب الوقود المسحوق:

- تكاليف التجفيف والطحن مرتفعة نسبياً.
- أتربة الوقود الدقيقة يمكن أن تحمل إلى الجو مع غاز المدخنة.
- يوجد احتمال نحو تكون الخبث على الحوائط الحرارية وبطانة الفرن.
- تحتاج إلى مساحة فراغية للاحتراق أكبر لإكمال الاحتراق والانتقال الحراري وتجنب ترسيب السناج في الأنابيب أو المدخنة.
- قطع الشغل في الفرن يمكن أن تتلوث بالرماد من الفحم.
- استخدامه ينتج عنه تآكل بالاحتكاك في أجزاء غلاية الضغط بواسطة الرماد المتطاير المحتجز في الغازات العادم بما ينتج عنه زيادة تكاليف الصيانة للغلاية.
- حدوث تلف كبير بالاحتكاك لريش مراوح تيار الهواء الداخل بفعل الرماد المحتجز في الغاز العادم.
- تكاليف التشغيل والصيانة لوحدة السحق مرتفعة.
- حرق فحم الانثرايت يواجه صعوبة.

آلية حرق مسحوق الفحم :

- مسحوق الفحم يحدث له الحرق الكامل في ثلاث خطوات.
 - مع تصاعد المادة المتطايرة يحدث بعض التغير في شكل وحجم الحبيبات في مرحلة ما قبل الحرق.
 - لذلك يحدث اشتعال واحتراق للمادة المتطايرة.
 - أخيراً، يحدث احتراق للمخلفات الكربونية.
- مسحوق فحم التكوين من الكرات الجوفاء رقيقة الجدار يسمى سينوسفير (Cenosphere). الكرات الكبيرة يكون حرقها أكثر صعوبة مقارنة بالكرات الصغيرة. كلما ارتفعت درجة حرارة التكوين، كلما صغر الحجم وزادت سرعة الاشتعال.
- السينوسفير لا يتكون أثناء احتراق الفحم ضعيف التكوين أو الفحم الذي لا يتكون. تحدث بعض التجزئة مع المادة شديدة التطاير. المتبقى الصلب من المادة عالية التطاير من الفحم يكون أكثر نشاطاً تفاعلياً عن الفحم ذو المحتوى المنخفض من مادة التطاير (مثال فحم الأنثرايت). حرق الصلب المتبقى يتطلب وقت أكثر عن المادة المتطايرة،

لذلك فإن معدل الاحتراق يتحدد طبقاً لقابلية التفاعل للمخلفات الصلبة المتبقية. عند 800 - 1000 م يتوقف المعدل أكثر على معدل تسرب الأكسجين نحو السطح. زيادة معدلات الاحتراق يمكن تحقيقها بزيادة الحركة النسبية بين الهواء والجسيمات أى بالاضطراب (Turbulence).

كلما كانت غرفة الاحتراق صغيرة وقلة المواد المتطايرة، كلما كان الطحن يجب أن يكون أكثر تجانساً وحجم حبيبات أصغر. الفحم ذو المرتبة العالية يتطلب طحن دقيق. عموماً، يجب طحن الفحم بحيث 80% منه يمر خلال المنخل (200 Mesh). زيادة الطحن سيكون غير اقتصادي نظراً لارتفاع طاقة الطحن.

عادة، تستخدم مطحنة الكرات لطحن الفحم. ولكن، استخدام طواحين دفع الهواء مثل طاحونة (Ray mond) يقلل ضرورة التجفيف مثل الطحن عدا في حالة الفحم شديد البلل. خلافاً لذلك يتم استخدام المجففات المستخدمة للغاز الساخن كوسط تجفيف لتجفيف الفحم.

يتم إقامة عدد من السيلكونات قرب قاعدة المدخنة لإزالة الغبار من غاز المدخنة قبل التصرف إلى الجو.

الهواء السابق تسخينه (حتى درجة حرارة 110 - 300 م) يمكن استخدامه لنقل الفحم خلال مواسير نحو الموقد. يتم استخدام درجة حرارة منخفضة للتسخين المسبق للفحم منخفض الرتبة ونو المحتوى العالي من المواد المتطايرة والتي يمكن أن تشتعل بسبب انخفاض درجة حرارة اشتعالها، ولكن لحرق الانثراثيت (حيث المحتوى المنخفض من المواد المتطايرة) فإنه يمكن استخدام درجة حرارة تسخين مسبق مرتفعة.

محطات الطاقة الحرارية وأفران الأسمنت الدوارة تحرق الفحم في شكل مسحوق. طاقة موقد الوقود المسحوق محدودة بحجم فراغ الحرق فقط. تستخدم مطاحن الكور أو مطاحن الصدمة لسحق الفحم. أفران الوقود المسحوق تتوقف على رتبة الفحم مثال، 60% خلال فتحة المنخل (200 Mesh) أى (0.07 ملليمتر) للفحم دون البيتوميني والفحم البنى وحتى 85% لفحم الانثراثيت. ما يجب حجزه على فتحة المنخل (50 Mesh) (0.3 ملليمتر) لا يزيد عن 2%. مرور الهواء السابق تسخينه فوق الفحم أثناء طحنه، يرفع من طاقة ماكينة الطحن نتيجة تجفيف الفحم، وينقل كذلك الفحم نحو الموقد ويعمل كهواء أولى (والذى يمثل 15-20% من أجمالى هواء الاحتراق). المحتوى من المواد الصلبة ودرجة حرارة خليط الفحم والهواء الأولى عادة تظل عند 0.5 كجرام/ المتر

المكعب، 70 - 80 م على التوالي. في الوحدات الحديثة ذات نظم الحرق المباشرة، تقوم وحدة الطحن بالتغذية المباشرة للموقد بمسحوق الفحم وذلك تجنباً لحدوث مخاطر الانفجار من خليط الفحم والهواء واستعداد الفحم المخزن ليصبح في شكل حبيبات.

الفصل السابع

استخدامات الفحم

7

يستخدم الفحم فى الآتى :

- * الحرق المباشر وإنتاج الحرارة .
- * توليد البخار لإنتاج الكهرباء (تقريباً رطل واحد من الفحم يتم حرقه لتوليد واحد كيلوات ساعة من الكهرباء).
- * صناعة الكوك وغاز الفحم (غاز أفران الكوك المستخدم كوقود، غاز المولدات، غاز الماء الذى هو مزيج من الهيدروجين وأول أكسيد الكربون).
- * صناعة الوقود السائل المخلق.
- * التغويز لإنتاج السماد النيتروجينى من الغاز المخلق.
- الاستخدامات باستثناء الوقود للفحم البيتومينى والأنواع ذات الرتبة الأدنى.
- إنتاج الفحم المنشط المستخدم فى إزالة لون الجلوسرين والمنتجات البترولية.
- المعالجة بحامض الكبريتيك المركز لتكوين عامل التبادل القاعدى المستخدم فى عملية معالجة المياه.
- استخدامه كمادة تلوين فى صناعة البويات.
- يستخدم مسحوق الفحم فى صناعة الديناميت.
- يستخدم كوسيط ترشيح فى عمليات مختلفة بسبب خفة وزنه، وكونه مادة كيمياوية خاملة، وانخفاض تكلفته.
- كربنة الفحم البيتومينى تنتج كيمياويات مثل القار، البنزول، الأمونيا، والعديد من الكيمياويات الأخرى.
- يستخدم فى صناعة الفرجون الكربونى (Carbon Brush)
- يستخدم فى الأفران المنزلية.

استخدام فحم المستنقعات (Peat)

يمكن كربنته لإنتاج الغاز والكوك. كذلك يتم تصنيعه في شكل قوالب لاستخدامه كوقود منزلي.

استخدام فحم اللجنيت:

• في صناعة غاز المولدات (Producer Gas)

• في توليد الطاقة الكهربائية.

• في التغويز لإنتاج السماد النيتروجيني.

استخدام فحم الأنثرايثيت:

في إعادة كربنة الفحم - في صناعة أقطاب الكربون، الفرش، أجزاء البطارية، المقاومات، الكربون الحراري، مواد الإنشاء المقاومة للتآكل، كوسيط ترشيحي ومادة تلوين.

في الخلط مع فحم التكوين لمراجعة الانتفاخ وتحسين نوعية الكوك.

الفصل الثامن

دراسة مقارنة للقود الصلب والسائل والغازي

8

الوقود الصلب، السائل والغاز المتاح تجارياً هو الموضح في الجدول (8/1) الآتي:

جدول (8/1) أنواع القود

غاز	سائل	صلب
الغاز الطبيعي	الجازولين	الفحم الحجري (Coals)
غاز المولدات السائل LPG	الكيروسين	فحم الكوك (Cokes)
غاز الفرن العالي	الديزل	وقود سقاط الفحم
غاز فرن الكوك	المازون	(Briquettes)
غاز المولدات	(Fuel Oils)	حببيات الفحم
(Producer Gqs)	وقود قطران الفحم	(Coal Middings)
غاز الاستصباح Coal Gas	القطران	

هناك العديد من العوامل التي يلزم مراعاتها عند اختبار القود أو نوع القود سواء كان صلباً أو سائلاً أو غازاً لغرض معين. العوامل الرئيسية هي:

- نوع التسخين بالنسبة للعملية سواء مستمرة أو متقطعة. الفحم، الكوك، غاز المولدات وغاز الماء (مزيج من الهيدروجين وأول أكسيد الكربون) من الواضح أنها ليست مناسبة في العمليات المتقطعة.
- وفرة نوع القود والاعتماد عليه.
- سعر القود تسليم الموقع حيث بعض القود يحتاج على تخزين ومعدة للتغذية كما في حالة المازوت الثقيل وبعض أنواع وقود قطران الفحم حيث يلزم خطوط تسخين عالية التكلفة.
- كفاءة عملية التسخين بالنسبة للقود الذي تم اختياره. القود مرتفع السعر ذو الكفاءة العالية عند الاستخدام يكون اقتصادياً مقارنة بالقود الرخيص والذي له كفاءة متدنية.

- نسبة تكلفة عملية التسخين إلى تكلفة المنتج النهائي. إذا كانت هذه النسبة منخفضة فإنه عندئذ يلزم الأخذ في الاعتبار الوقود ذو الرتبة العالية غالى السعر.
- الأثر السلبي للوقود على نوعية المنتج النهائي.
- أهمية وفرة مساحات التخزين للوقود.
- درجة التحكم التقنى اللازم لضمان جودة المنتج النهائي.
- نظافة والأمان الصحى لظروف العمل.
- الوقود الذى يتم اختياره يجب أن يحترق بدون دخان.
- القرار النهائى للاختيار قد يتوقف على مكان الإنتاج ومواقع الاستهلاك وطريقة التسليم الممكنة.

الوقود الصلب :

المميزات :

- يلزم للتخزين أى سطح مستوى مثبت.
- يمكن استخدام نسبة أكبر من القيمة الكلية الحرارية للوقود الصلب ذلك بسبب انخفاض محتواه من الهيدروجين.
- محتوى الوقود الصلب من الكبريت يكون منخفضاً نسبياً بما يسبب انخفاض فى التلوث الجوى وكذلك فى تآكل المعدات.
- الوقود الصلب، رخيص وسهل التداول، هذا بجانب عدم الحاجة إلى آلية حرق معقدة.
- يمكن سحقه مع مرونة الوقود السائل.
- رماد الفحم خالى من مركبات الفناديوم التى تكون رواسب عدوانية على أجزاء غلايات الضغط الساخنة.

العيوب :

- وجود مشاكل غبار أثناء التحميل والتفريغ. النقل من وعاء إلى آخر يسبب تفتت بما ينتج عنه تصاعد غبار ورماد الفحم.
- يلزم عمالة كثيرة لتحريك الوقود الصلب ثم لترسيب الرماد .. الخ.
- يلزم مساحة كافية للتخزين.

- أثناء التخزين يحدث تلف للفحم مسبباً خفضاً في الحجم وفي القيمة الحرارية.
- يحتمل حدوث احتراق تلقائي واشتعال اللهب أثناء التخزين.
- يسبب وجود الرماد والمخلفات الاحتراق وهذه تسبب مشاكل. يحدث فقد حراري في الرماد - الرماد يسبب المشاكل الآتية في الفرن.
- أ- الرماد يقلل من وصول الهواء إلى مصبغة الفرن، بما يسبب الاحتراق الغير متساوي وقد ينتج رماد الفحم (Clinker) والذي يقلل من كفاءة الفرن وتلف مصبغة الفرن الحديدية (Grate).
- ب- الرماد المتطاير يقلل من قدرات الفرن/ الغلاية، مسبباً التآكل والبرى بالاحتكاك، المسخنات الفائقة (المحمصات Super Heaters)، والمقتصد (أنابيب التغذية حول مدخنة الفرن Economisers) ومعدة التسخين المسبق للهواء (Preheaters). وهو كذلك يقلل من وصول تيار الهواء ويلوث الجو.
- تداول الرماد عملية مكلفة وقذرة.
- الكفاءة الحرارية ليست مرتفعة حيث يلزم هواء زائد للحرق التام للوقود الصلب.
- حرق الفحم يسبب البلى بالاستعمال العادي (Wear and tear) على المصبغات والبطانة الحرارية.

الوقود السائل :

المميزات :

- يمكن تخزينه بسهولة أكثر من الوقود الصلب.
- بالنسبة لنتائج التسخين المتساوي، فإن الوقود السائل يشغل مساحة أقل وله وزن أقل من الوقود الصلب.
- يمكن تداوله بسهولة وبسرعة مع عمالة قليلة.
- لا يحتاج استخدامه وجود رماد أو مخلفات حرق رمادية.
- يمكن بسهولة تنظيم حرق الوقود السائل.
- يمكن تصميم موافد الزيت للحرق بكفاءة خلال مجال كبير من خرج الحرارة.
- التغير المفاجئ في الحرارة المطلوبة يمكن تحقيقه بسرعة مقارنة بالوقود الصلب مثل الفحم.

- ليست هناك حاجة في عمل طبقة من السائل مع الوقود السائل كما هو الحال مع الفحم عند استخدامه في الأفران أو الغلايات، ذلك لأن البدء في الإشعال سريع وسهل.
- الزيوت يمكن حرقها عند معدلات اشتعال أعلا من الفحم عدا حالة مسحوق الفحم.
- يحتاج إلى كمية أقل من الهواء للزائد مقارنة بالوقود الصلب بما يحقق زيادة في الكفاءة الحرارية ودرجة حرارة للهب.
- تداول الوقود السائل أكثر انتظاماً في المكونات مقارنة بالفحم. هذا بجانب أنه ليس هناك مشاكل مصاحبة للغبار.
- ليس معرضاً للاشتعال التلقائي والتلف أثناء التخزين كما في حالة الفحم.
- يمكن استخدامه في محركات الاحتراق الداخلي.
- الزيوت ذات المحتوى المنخفض من الكبريت تعتبر بعد الغاز بالنسبة للنظافة وإمكانات التحكم.

العيوب :

- يلزم عمل الاستعداد المسبق الخاص بالتخزين، السخانات، التغليف وخطوط المواسير.
- بسبب المحتوى العالي نسبياً من الهيدروجين مقارنة بالفحم، فإن نسبة أكبر من القيمة الحرارية الكلية للوقود السائل لا يمكن استخدامها.
- المحتوى من الكبريت في معظم الزيوت البترولية يكون مرتفعاً مقارنة بالفحم، لذلك فإنه تظهر مشكلة لتلوث الجو وتآكل المعدة.
- مركبات الفناديوم الموجودة في الزيوت تكون رواسب عدوانية على الأجزاء الساخنة تحت ضغط في الغلايات.

الوقود الغازي :

المميزات :

- لا توجد مشاكل الرماد ورماد الفحم. الحرق يكون نظيفاً بدون دخان.
- يحتاج إلى أقل كمية من الهواء للزائد للحرق الكامل بما يعطى أعلا كفاءة حرارية.
- السهولة في تحقيق جو مؤكسد أو مختزل داخل الفرن بالوقود الغازي.

- يمكن قياسه بسهولة بخطوط المواسير مع انخفاض قليل في الضغط وبذا يحتاج إلى طاقة ضخ منخفضة.
 - يمكن استخدامه في محركات الاحتراق الداخلي:
 - الوقود الغازي يمكن تحضيره في مكان مركزي وتوزيعه خلال خطوط المواسير.
 - الوقود الصلب الغير مناسب للاستخدام المباشر يمكن تحويله إلى الوقود الغازي مع الحصول على منتجات جانبية ذات قيمة ثمينة.
 - مركبات الكبريت من الغازات يمكن إزالتها بسهولة وبتكلفة بسيطة.
- العيوب :
- يعطى أنواع الوقود الغازي عالي السمية (مثل غازات الفرن العالي، غاز المحول ..الخ) ومتفجره، لذلك فإنه يلزم الحرص عند التداول والاستخدام.

الفصل التاسع

اختيار الفحم لمختلف الاستخدامات

9

هناك عوامل كثيرة يجب أن تراعى مثل استخدام الفحم فى غرض معين.

1- الفحم فى الأغراض الميـتالـيرجية: (لتصنيع الكوك):

فحم التكوين يجب أن يكون:

- قوى وصلب (طبقاً لمؤشر التشظى والتطحط (Shutter index)، مؤشر البرى (Abrasion index)، مؤشر (Micum).
- ذو محتوى منخفض من الرماد، الكبريت والفوسفور.
- ذو نوعية متجانسة.

عند انخفاض رتبة فحم التكوين فإن خواص التكوين تتخفض كذلك. الفحم عالى الانتفاخ عند استخدامه منفرداً ينتج كوك ضعيف حيث نشاطه عالى جداً، لذلك يجب خلطه مع فحم ضعيف التكوين، الأنثراثيت، فحم البخار، حبيبات الكوك، أو الفحم الغير متفحم والغير مكوك، بهدف الحصول على كوك نشط نسبياً مع أقصى قوة وصلابة.

المثالى، فحم التكوين يجب أن يحتوى على 7% رماد بحيث أن الكوك المنتج يكون محتواه من الرماد 10%.

محتوى الفحم الميـتالـيرجى من الكبريت يجب أن يقل عن 1% والفوسفور يجب أن يكون حوالى 0.01% فى الكوك. المواد المتطايرة يجب أن تكون ما بين 22-36%، مؤشر انتفاخ البوتق Crucible swelling index يجب أن يكون من 4 إلى 9. مؤشر التكوين (Caking index) للفحم يمكن أن يكون حوالى 22. ثبات نوعية فحم التكوين يتم الحصول عليها بالنظافة، الطحن وخلط الفحم. الكوك المنتج يجب أن يكون طبقاً للمواصفات الآتية (Gray – Kling coketype G1 to G9).

2. الفحم لإنتاج الغاز:

الفحم لإنتاج الغاز يجب أن :

- يكون له محتوى عالى من المادة المتطايرة بحيث يكون إنتاج الغاز غزير.

- محتوى منخفض من الرماد (حوالي 8%).
- محتوى منخفض من الكبريت (1-1.2%).
- خواص تكوين ضعيفة بحيث عدم حدوث انصهار لطبقة الكوك أثناء التغويز.
- درجة حرارة انصهار الرماد تكون عالية بما يحقق تجنب تكوين حبيبات الرماد (Clinker).

الفحم لإنتاج البخار:

الفحم المستخدم في الغلايات لتوليد البخار يسمى (Steam coal). غالباً كل الأنواع الأخرى من الفحم الغير مناسبة للكربنة أو التغويز يمكن أن تستخدم في إنتاج البخار. حتى أن حبيبات الفحم (المنتجة من غسيل الفحم) المحتوية على حتى 45% من الرماد يمكن طحنها واستخدامها في الغلايات.

الفحم في عمليات الاحتراق:

النوعيات المطلوبة في الفحم لعمليات الاحتراق هي:

- القيمة الحرارية يجب أن تكون مرتفعة.
- المحتوى من الرماد يجب أن يكون قليلاً.
- الرطوبة يجب أن تكون منخفضة.
- يجب أن يكون حجم الحبيبات متجانساً، مع عدم وجود غبار وكتل ضخمة.
- بالإضافة إلى ما سبق فإن المحتوى من الرماد يجب أن يكون مقاوم للحرارة وغير قابل للانصهار في الفرن. الفحم ذو المحتوى من الرماد القابل للانصهار سيكون كمية كبيرة من الخبث والتي قد تنفث فوق المصبعة الحديدية إذا كانت درجة الحرارة عالية بما فيه الكفاية.

لقد تم تقسيم الفحم على أساس درجات حرارة نقطة الانصهار/ الليونة كالتالي:

- الدرجة I: الفحم حيث الرماد لا ينصهر عند 1427°م.
- الدرجة II: الفحم حيث درجة حرارة انصهار الرماد ما بين 1427°م و 1204°م.
- الدرجة III: الفحم حيث درجات حرارة انصهار الرماد أقل من 1204°م
- الفحم من الدرجة III يعتبر أسوأ أنواع الفحم من وجهة نظر تكون خبث الفحم (Clinker) ويجب عدم استخدامه في الغلايات.

- خواص تكوين الخبث للفحم من الدرجة II تتوقف على طبيعة المادة المعدنية في الفحم ونوع معدة الوقود. الفحم من الدرجة I هو أفضل أنواع الفحم من وجهة نظر تكوين الخبث ويمكن استخدامه في الغلايات بدون حدوث أى مشاكل.

الفحم الذى ينتج كوك صلب غير مسامى يجب تجنبه نظراً لأنه ليس حر الحرق بما فيه الكفاية لإمكان الزيادة المفاجئة في الحمل على الغلاية. هذا بالإضافة إلى أنه يكون من الضروري الهواء الزائد لتجنب الفقد الزائد في الكربون في المخلفات الصلبة. لذلك فإن فحم التكوين القوي يجب تجنبه.

في حالة استخدام الفحم في الغلايات التي يتم الإشعال فيها يدوياً فإن الفحم يجب أن يكون خالياً من الكتل الكبيرة (والتي تزيد عن 7.5 سم³) ويجب أن يحتوى على القليل جداً من العفار (أقل من 4 فتحة المنخل (4Mesh)) وخاصة في حالة استخدامه للإشغال اليدوي للغلاية.

الكبريت في الفحم يجب أن يكون منخفضاً. خليط حامض الكبريتيك وحامض الكبريتوز المتكون نتيجة حرق الكبريت قد يسبب مشاكل خطيرة بالنسبة للتآكل في كل من سخانات الهواء وأنابيب التسخين حول مدخنة العادم (Economizers).

الفصل العاشر

المواد المعدنية في الفحم – تكون الرماد والخبث

Mineral Matter In Coal – Ash And Clinker Formation

10

المواد الموجودة في الفحم موضحة في الجدول التالي (10/1):

النسبة المئوية لإجمالي المادة المعدنية	في الحالة العادية
50 – 90%	السيليكا وسليكات الألومنيوم
صفر – 20%، وعادة أقل من 10% إذا كان الرماد الناتج له درجة حرارة انصهار عالية.	البيريت ($Fe S_2$)، كربونات الحديدوز، كبريتات وسليكات الحديدوز والحديديك
صفر – 20%	كربونات، كبريتات، سليكات الكالسيوم
صفر – 8%	كربونات وسليكات المغنسيوم
صفر – 4%	كلوريد، كربونات وسليكات الصوديوم والبولتاسيوم
صفر – 2%	أكسيد التيتانيوم
أثار قليلة	كربونات وسليكات المنجنيز
0.5 – 10%	الكبريت في مادة الفحم في شكل الكبريتات والكبريتيدات (Sulphides)
أقل من 1%	أكاسيد الفوسفور، الجاليوم، الجيرمانيوم والنيكل، البريليوم.. الخ

معظم المواد المعدنية في الفحم تكون في شكل طفيل مخلوطاً مع السيليكا، السليكات، والمركبات الأخرى للحديد، الكالسيوم، المغنسيوم، التيتانيوم والمواد القلوية. عند اشتعال الفحم، فإن المركبات الأصلية تتحلل والمواد المتبقية قد تتفاعل مع مشتقات أخرى من رماد الفحم مثل الكبريتيدات، الكبريتات وكربونات التي تتحلل أو تتأكسد تاركة شقها القاعدي حراً حيث يتحد مع الزائد من السيليكا، حيث يفقد الطفيل ماء التميؤ.

لذلك، فإن الرماد المتروك عند حرق المواد المعدنية ليس مقياساً حقيقياً لطبيعة أو كمية المواد المعدنية الموجودة أصلاً في الفحم.

الرماد المنتج بعد حرق الفحم يختلف عن المادة المعدنية الموجودة في الفحم والتي منها قد تكونت. وهو أقل من المادة المعدنية الأصلية بكمية الرطوبة المتحدة وثاني أكسيد الكربون الذي تم طرده من الطفيل ومن المواد المعدنية الأخرى أثناء حرق

الفحم، وكذلك بالفرق في الوزن ما بين المادة المعدنية الموجودة أصلاً، (مثل كبريتيد الحديد) والمادة المنتجة منها عند الحرق (مثل أكسيد الحديد). تقريباً المادة المعدنية في الفحم هي 10% أكثر من الرماد الحقيقي المكون عند حرق الفحم.

مكونات الرماد (Composition of Ash)

المكونات الكيميائية للرماد تختلف طبقاً لنوع الفحم. وهي تتوقف على طبيعة المادة المعدنية الموجودة أصلاً في سليولوز النبات الذي تكون منه الفحم وكذلك طبقاً لمحتوى الطين من المواد المعدنية والماء الذي يتسرب خلال مستنقع فحم المستنقعات.

جدول (10/2) نسبة الرماد في نوعين من الفحم

نسبة الرماد في نوعين من الفحم		مكونات الرماد
40 - 25	60 - 40	السيليكا
40 - 20	25 - 20	ألومينا
30 - صفر	25 - 5	أكسيد الحديد
10 - 1	15 - 1	أكسيد الكالسيوم
3 - صفر	3 - 0.3	أكسيد التيتانيوم
6 - 1	4 - 1	القلويات
12 - 1	-	ثالث أكيد الكبريت

يتكون الرماد عادة من السيليكا، الألومينا، أكسيد الحديد وكميات صغيرة من الجير والمغنيزيا والقلويات الأخرى.

حساب المواد المعدنية :

يتم حساب المواد المعدنية في الفحم من المعادلات الآتية :

1- معادلة (Parr's)

$$M = 1.08A + 0.55 S$$

حيث :

M = نسبة الملوثات المعدنية في الفحم

A = نسبة الرماد في الفحم (الموجود بعد الحرق)

S = نسبة الكبريت الكلى في الفحم

هذه المعادلة مبنية على فرضية غير صحيحة أن كل الكبريت يكون موجوداً في الفحم في شكل الكبريتيد (Pyrites) وكذلك لم يتم عمل حساب لثنائي أكسيد الكربون الموجود في الفحم.

2- معادلة : King, Maries and Crossley (KMC)

$$M = 1.09A + 0.5 \text{ Spyr} + 0.84 \text{ CO}_2 - \text{HSO}_{3\text{ash}} + \text{SO}_{3\text{coal}} + 0.5\text{Cl}$$

الرموز الزائدة في معادلة (KMC) تمثل النسبة الموجودة بالتحليل لمكونات الفحم أو الرماد. أى :

$\text{Spir} =$ الكبريت في شكل الكبريتيدات (Pyritic) الموجود في الفحم

$\text{CO}_2 = \text{CO}_2$ الموجود في الفحم في شكل كربونات

$\text{SO}_{3\text{ash}} =$ الكبريتات في الرماد

$\text{SO}_{3\text{coal}} =$ الكبريتات في الفحم

$\text{Cl} =$ الكلور في الفحم

3- معادلة (KMC) التي تم تعديلها بواسطة هيئة الفحم الدولية وهي:

$$M = 1.13A + 0.5 \text{ Spyr} + 0.8\text{CO}_2 - 2.8 \text{ S}_{\text{ash}} + 2.8 \text{ Sulphur} + 0.5 \text{ Cl}$$

حيث كنسبة من الفحم الجاف.

$A =$ الرماد الناتج من الحرق

$\text{Spir} =$ الكبريت (Pyritic) في الفحم

$\text{CO}_2 =$ ثانى أكسيد الكربون في الفحم

$\text{S}_{\text{ash}} =$ إجمالى الكبريت في الرماد

$\text{Sulphur} =$ الكبريت الموجود في شكل كبريتات في الفحم.

$\text{Cl} =$ الكلور الكلى في الفحم

4- معادلة جمعية أبحاث استخدام الفحم البريطانية (B.C.U.R.A) :

$$M = 1.1A + 0.55S + 0.74 \text{ CO}_2 - 0.32$$

حيث :

$A =$ الرماد

$S =$ الكبريت الكلى

$\text{CO}_2 =$ ثانى أكسيد الكربون الكلى

للتقدير البسيط $M = 1.1 A$

انصهار رماد الفحم وتكوين الخبث :

Fusion Of Coal Ash And Clinker Formation

عند تسخين رماد الفحم، فإنه يبدأ في الليونة ثم أخيراً ينصهر. درجة الحرارة هذه تسمى نقطة انصهار الرماد. مكونات الرماد تؤثر على درجة حرارة الانصهار. كلما زادت درجة حرارة نقطة الانصهار للرماد، كلما كانت نوعية الفحم أفضل. تزداد نقطة انصهار الرماد بزيادة محتواه من الألومنيوم والسيليكون. ولكن وجود المواد Ca(OH)_2 ، K_2O ، Na_2O ، CaCO_3 ، FeCO_3 ، Fe_2S ، FeO_2 ، Fe_2O_3 ، MgO_2 يقلل من نقطة الانصهار للرماد. أنواع الفحم المنتجة للرماد الأحمر القاتم والذي به محتوى مرتفع من الكبريت له درجة حرارة انصهار رماد منخفضة.

الخبث (Clinker) هو كتلة صلبة من الحبيبات الحرارية للرماد، دقائق الفحم، الرماد المنصهر. إذا كانت درجة حرارة انصهار رماد الفحم منخفضة فإنه ينصهر عند حرق الفحم على المصبعات الحديدية (Grates). وعند انصهار هذا الرماد، فإنه يتكون الخبث.

تكوين الخبث يزداد بالعوامل الآتية :

- انخفاض نقطة الانصهار للرماد. في ظروف الحرق الطبيعية فإن أدنى نقطة انصهار آمنة للرماد هي 51300م. الرماد ذو نقطة انصهار أقل من 51100م يكون معرضاً لتكوين الخبث. نقطة الانصهار لرماد الفحم تتغير ما بين 51000م على 51700م.
- الفحم ذو القيمة الحرارية العالية والمحتوى الثابت من الكربون يكون أكثر عرضة لتكوين الخبث. فحم البخار ذو المحتوى المنخفض من المواد المتطايرة وفحم الأثر ائيت يتطلب دفع قوى للهواء وارتفاع درجة حرارة طبقة الوقود. تلك العوامل تعجل من مشاكل تكوين الخبث.
- طبقات الحرق الكثيفة أكثر خطورة عن الطبقات الرقيقة، ذلك لأن ظروف الاختزال تسود في الطبقات السميكة والتي تكون (Ferrous sulphides) وأكسيد ذو درجة حرارة انصهار منخفضة.
- تعرض كتل الرماد والفحم المتبقى إلى حرارة الفرن لفترة زمنية طويلة (والذى يسمى انضاج حرارى (Soaking) يكون غير مرغوباً فيه.
- الرماد اللين أو المنصهر يلتصق سريعاً في الأفران الساخنة مقارنة بالباردة. التبريد بالماء يمنع مشاكل الرماد والتصاق الخبث على الحوائط الجانبية للفرن.

- الفحم القذر المحتوى على كمية مرتفعة من الحديد والكبريت يؤدي إلى تكوين الخبث في الفرن.
- الهواء الأولي الذي يتم تسخينه مسبقاً يعجل من مشاكل الخبث على المصبغات.
- الآثار السلبية لتكوين الخبث :
 - الخبث يعمل على انسداد مصبغة الفرن (Grate) ويقلل من تدفق الهواء بسبب انسداد المسافات بين حبيبات الفحم على المصبغة بما ينتج عنه عدم تجانس الحرق للفحم على المصبغات وبذا تنخفض الحرارة المنتجة وعدم تجانس توزيع الحرارة.
 - الخبث يحتجز في داخله بعض من الفحم الغير محترق والرماد وبذا يسبب فقد في الوقود.
 - إزالة الخبث من المصبغة يشكل صعوبة بالغة.

الفصل الحادى عشر

خواص واختبار الفحم Properties And Testing Of Coal



التحليل التقريبى للفحم :

يشمل التحليل التقريبى للفحم: تعيين الرطوبة، المادة المتطايرة، الرماد، والكربون المثبت.

1- تعيين محتوى الفحم من الرطوبة:

الفقد فى وزن الفحم بسبب التسخين لكمية موزونة من عينة الفحم لمدة ساعة واحدة عند درجة حرارة 105°م هو محتوى الفحم من الرطوبة.

كمية معلومة من عينة الفحم المسحوق جيداً توضع فى بوتقة السيليكا ويتم التسخين فى الفرن اللافح (فرن الإحماء الخارجى Muffle furnace) لمدة ساعة عند درجة حرارة 105°م = 110°م. يتم سحب البوتقة والتبريد فى المجفف والوزن. عملية التسخين، التبريد والوزن يتم تكرارها عدة مرات حتى ثبات وزن الفقد (الذى فقد ماءه) نسبة الرطوبة يتم حسابها كالاتى:

$$\text{نسبة الرطوبة فى الفحم \%} = \frac{\text{الفقد فى وزن الفحم}}{\text{وزن الفحم قبل الحرق}} \times 100$$

2- تعيين المادة المتطايرة فى الفحم :

تعيين المادة المتطايرة فى الفحم، هو الفقد فى وزن الفحم الخالى من الرطوبة وذلك عند التسخين فى بوتقة مزودة بغطاء فى فرن لافح عند درجة حرارة 950°م لمدة 7 دقائق.

$$\text{نسبة المادة المتطايرة \%} = \frac{\text{الفقد فى وزن الفحم الخالى من الرطوبة}}{\text{وزن الفحم الخالى من الرطوبة}} \times 100$$

3- تعيين الرماد فى الفحم :

تعيين الرماد هو وزن المتبقى بعد حرق مقدار موزون من الفحم فى بوتقة مكشوفة (أى فى وجود الهواء) عند 750°م فى فرن لافح حتى الوصول إلى ثبات الوزن.

$$\text{الرماد فى الفحم \%} = \frac{\text{وزن الرماد المتبقى المتكون}}{\text{وزن عينة الفحم الأولية}} \times 100$$

4- تعيين الكربون المثبت :

يتم تعيين الكربون المثبت بطريقة غير مباشرة وذلك بخصم مجموع النسب المئوية للرطوبة، المادة المتطايرة والكربون المثبت من 100..

∴ نسبة الكربون المثبت فى الفحم = 100 - (الرطوبة % + المادة المتطايرة % + الرماد %).

التحليل الكلى للفحم:

التحليل الكلى للفحم يشمل تعيين الكربون الكلى، الهيدروجين، النيتروجين، والكبريت كنسب مئوية فى الفحم.

1- تعيين الكربون والهيدروجين فى الفحم:

يتم حرق كمية معلومة من الفحم فى تيار من الأكسجين الجاف حيث يتحول الكربون والهيدروجين فى الفحم إلى CO_2 ($\text{CO}_2 = \text{O}_2 + \text{C}$) و H_2O ($\text{H}_2\text{O} = 1/2 \text{O} + \text{H}_2\text{O}$) على التوالى. نواتج الاحتراق (H_2O , CO_2) يتم تمريرها على أنابيب موزونة من كلوريد الكالسيوم اللامائى وايدروكسيد البوتاسيوم الذى يمتص H_2O , CO_2 على التوالى. زيادة وزن أنبوب CaCl_2 يمثل وزن الماء (H_2O) المكون بينما الزيادة فى وزن أنبوب KOH يمثل وزن CO_2 الذى تكون.

يمكن حساب نسبة الكربون والهيدروجين (H, C) كالتالى :

بفرض أن :

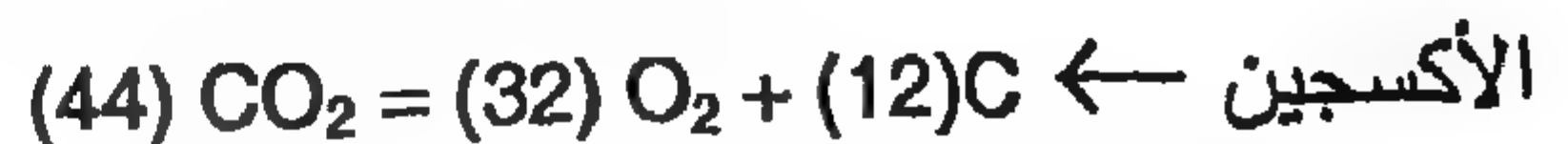
$$X = \text{وزن عينة الفحم}$$

$$Y = \text{الزيادة فى وزن أنبوب } \text{CaCl}_2$$

$$Z = \text{الزيادة فى وزن أنبوب } \text{KOH}$$

$$\therefore \text{كمية الكربون فى عينة الفحم} = XX - \frac{12}{44}$$

ونظراً لأن 44 جرام من CO_2 يتم إنتاجها من 12 جرام من الكربون، 32 جرام ن



$$\therefore \text{نسبة الكربون فى الفحم} = 100X - \frac{12xZ}{44xX}$$

بالمثل، كمية الهيدروجين في عينة الفحم : $Y - \frac{2}{18}$

نظراً لأن 18 جرام من الماء يتم تكوينها بواسطة 2 جرام من الهيدروجين، 16

$$\text{جرام من الأكسجين} \leftarrow 100 \times \frac{2xY}{18xX}$$

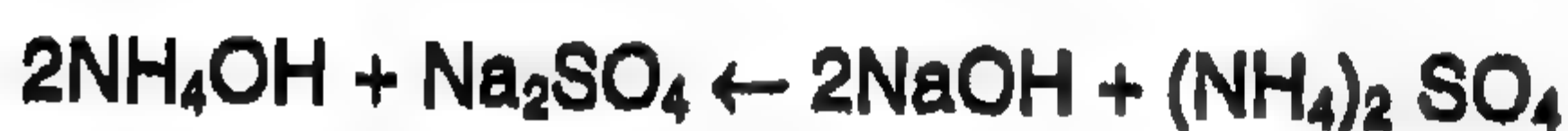
. . نسبة الهيدروجين في الفحم =

2- تعيين النيتروجين في الفحم :

يتم تعيين النيتروجين في الفحم بطريقة (Kjeldahal). يتم تسخين وزن معلوم من الفحم مع حامض الكبريتيك المركز في وجود كبريتات البوتاسيوم وكبريتات النحاس في قنين m ذات الرقبة الطويلة والتي تسمى (Kjeldahal's flask) حيث يتحول نيتروجين الفحم إلى كبريتات الأمونيا. عند الحصول على محلول رائق (أي عند تحويل كل النيتروجين إلى كبريتات الأمونيوم) فإنه يتم معالجته بمحلول NaOH بتركيز 50%. الأمونيا التي تتكون يتم تقطيرها وامتصاصها في كمية معلومة من محلول حامض كبريتيك عيارى. يتم عندئذ تعيين حجم حامض الكبريتيك الغير مستخدم وذلك بمعايرته بمحلول عيارى من NaOH. عندئذ، يتم تعيين كمية الحامض الذى تم معادلته بواسطة الأمونيا المنطلقة (من الفحم).

$$\text{نسبة النيتروجين في الفحم \%} = \frac{\text{حجم الحامض المستخدم} \times \text{العيارية}}{\text{وزن عينة الفحم}} \times 1.4$$

حيث أن :



فإن لتر واحد تم استهلاكه يكون مكافئاً لـ 0.1 جرام جزئى من الأمونيا أو 1.4 جرام من الأمونيا.

$$\text{حجم الحامض المستخدم} = V_2 - V_1$$

حيث :

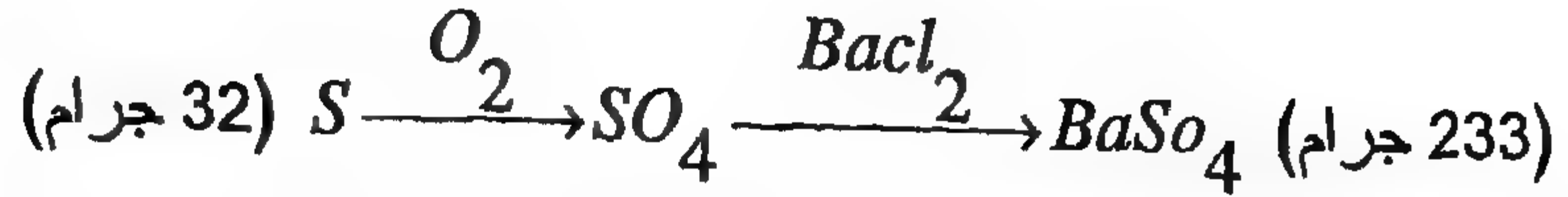
$$V_1 = \text{حجم } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ الذى تعادل فى العينة سم}^3$$

$$V_2 = \text{حجم } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ الذى تعادل فى التعيين سم}^3$$

3- تعيين الكبريت في الفحم :

كمية معلومة من الفحم يتم حرقها تماماً في قبله تعيين وقياس السعر الحرارى (Bomb calorimeter) في تيار من الأكسجين. الرماد، المنتج يحتوى على الكبريت في

شكل الكبريتات والذي يتم استخلاصه بواسطة حامض الهيدروكلوريك المخفف ثم معالجة مستخلص الحامض بمحلول كلوريد الباريوم لترسيب الكبريتات في شكل كبريتات الباريوم.



راسب $BaSO_4$ يتم ترشيحه، غسيله، تجفيفه ووزنه حيث منه يمكن حساب الكبريت في الفحم كالاتي:

32 جرام كبريت في الفحم سوف تعطى 233 جرام من كبريتات الباريوم.

إذا كان $X =$ وزن عينة الفحم

$Y =$ وزن راسب $BaSO_4$ المتكونه

عندئذ، فإن كمية الكبريت في عينة الفحم $= \frac{YX32}{233} = 1374 \text{ ك} YX$ لذلك فإن نسبة

$$100 = \frac{Y0.1374}{X} = \text{الكبريت في الفحم تكون}$$

طريقة تبادلية لتعيين الكبريت:

يتم تسخين كمية معلومة من الفحم مع خليط (Eschka) والذي يتكون من جزئين من MgO وجزء من Na_2CO_3 اللامائية عند 800°م. الكبريتات المتكونة يتم ترسيبها في شكل $BaSO_4$ بالمعالجة بكلوريد الباريوم ثم يتم وزنها كما يتم في الطريقة السابقة لتعيين الكبريت.

$$100 = \frac{Yx0.1374}{X} = \text{نسبة الكبريت في الفحم}$$

حيث :

$X =$ وزن عينة الفحم

$Y =$ وزن راسب $BaSO_4$ المترسبة

4- تعيين الأكسجين في الفحم :

يتم استنتاجه بطريقة غير مباشرة كالاتي:

نسبة الأكسجين في الفحم = $100 - (\%C + \%H + \%N + \%S + \% \text{رماد})$

5- القيمة الحرارية: (calorific value)

تعرف القيمة الحرارية بأنها كمية الحرارة المنطلقة بحرق وحدة كمية من الوقود.

مبدأ تعيين القيمة الحرارية:

عند حرق كمية من الفحم في وحدة قياس السعر الحرارى (Calorimeter) فإن الحرارة المنطلقة تستخدم في تسخين جهاز قياس السعر الحرارى والماء فيه. بمساواة الحرارة الناتجة من الوقود مع الحرارة التي أخذها مقياس السعر الحرارى والماء، فإنه يتم تعيين القيمة الحرارية (والتي تسمى كذلك قيمة التسخين).

وهي من نوعين أى قيمة حرارية عليا (كلية) وقيمة حرارية منخفضة (صافية).

القيم الحرارية العليا والسفلى:

القيمة الحرارية العليا (أو الكلية)

يوجد الهيدروجين في كل أنواع الوقود غالباً وعند تعيين القيمة الحرارية لمثل هذا الوقود فإن الهيدروجين يتحول إلى بخار الماء وعند تكثيف نواتج الاحتراق إلى درجة حرارة الغرفة (25°م) فإن الحرارة الكامنة (Latent) لتكثيف البخار يتم تضمينها كذلك في الحرارة المقاسة. القيمة الكلية التي تم حسابها تعرف بالقيمة الحرارية العليا أو الكلية ولذلك يمكن أن تعرف بالكمية الكلية للحرارة المنطلقة عند حرق وحدة وقود تماماً وتبريد نواتج الحريق إلى درجة حرارة الغرفة.

القيمة الحرارية السفلى أو الصافية:

من الناحية العملية ينبثق بخار الماء كما هو مع غازات الاحتراق الساخنة ولهذا فإنه لا يتكثف حيث ينتج عن ذلك انخفاض كمية الحرارة المتاحة. كمية الحرارة المتاحة تسمى القيمة الحرارية المنخفضة أو الصافية ويمكن تعريفها بأنها كمية الحرارة التي تنطلق عند الحرق الكامل لوحدة الوقود الواحدة وتسمى نواتج الحريق بالهروب. لذلك القيمة الحرارية الصافية = القيمة الحرارية الكلية - الحرارة الكامنة لبخار الماء المتكون. والآن نظراً لأن جزء واحد بالوزن من الهيدروجين يعطى 9 جزء بالوزن من الماء فإن المعادلة السابقة تصبح.

القيمة الحرارية الصافية = القيمة الحرارية الكلية - وزن الهيدروجين $\times 9 \times$ الحرارة الكامنة للبخار.

وحدات القيمة الحرارية :

(1) بالنسبة للوقود الصلب والسائل:

حيث أن الوقود الصلب والوقود السائل يتم قياسهما بالنسبة للوزن، فإن قيمتهما الحرارية يعبر عنها كالتى:

كالورى/ جرام

كيلو كالورى/ كيلو جرام

وحدة حرارية (Btu)/الرطل

العلاقة :

الكيلو كالورى/ كيلو جرام = 1.8 وحدة حرارية (Btu)/الرطل

(2) بالنسبة للوقود الغازى:

حيث أن الغازات يتم قياسها بالنسبة الحجمية، فإن قيمتها الحرارية يعبر عنها كالتى:

كيلو كالورى/ المتر المكعب

وحدة حرارية (Btu)/قدم مكعب

العلاقة

1 كيلو كالورى/ متر مكعب = 0.1077 وحدة حرارية/ قدم مكعب

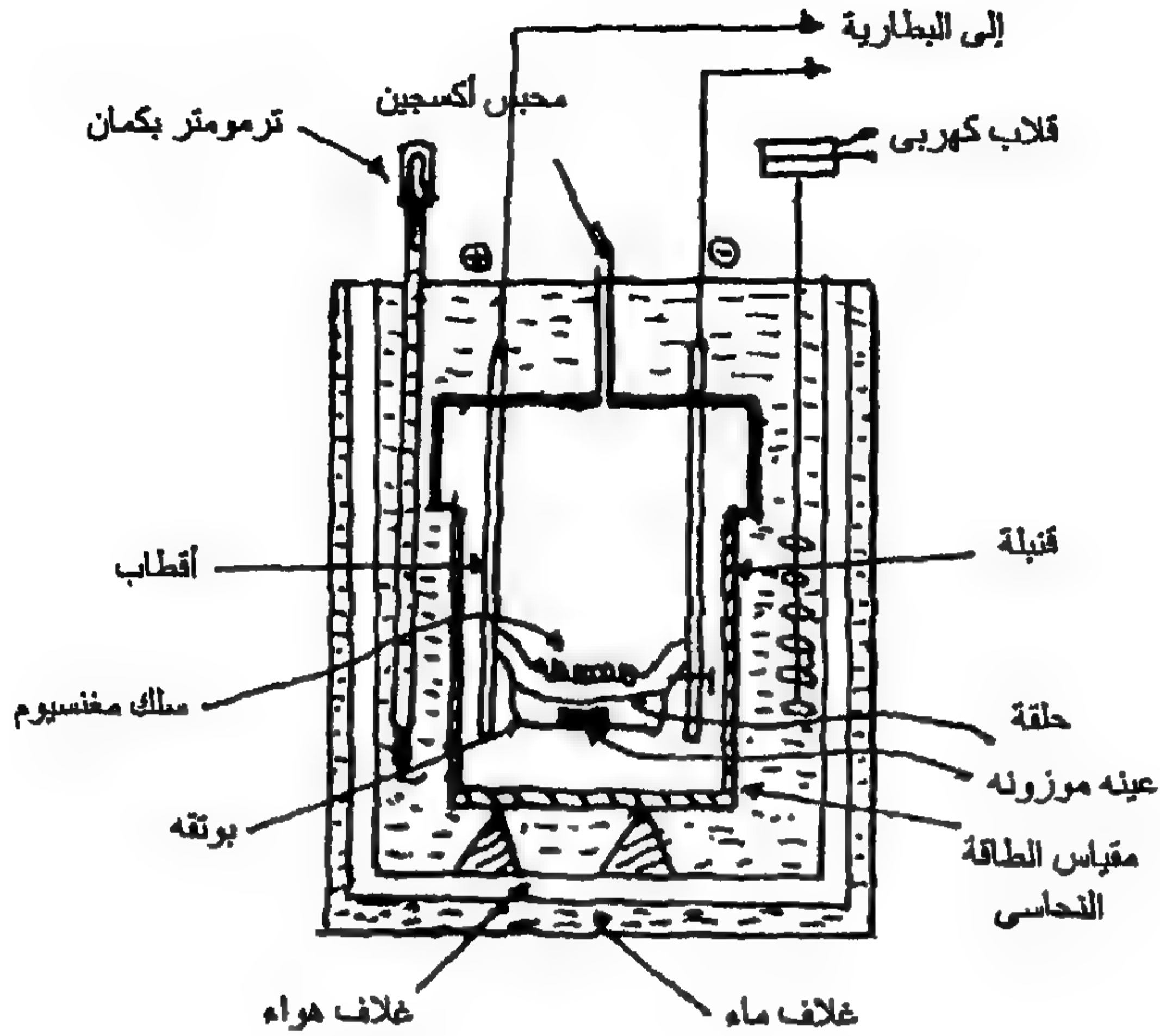
1 وحدة حرارية/قدم مكعب = 9.3 كيلو كالورى/ متر مكعب

تعيين القيمة الحرارية بواسطة قنبلة قياس السعر الحرارى

Determination Of Calorific Value By Bomb Calorimeter

تستخدم قنبلة قياس السعر الحرارى لتعيين القيمة الحرارية للوقود الصلب والسائل. تتكون القنبلة من وعاء قوى من الصلب المقاوم والذي يسمى القنبلة، القادر على تحمل الضغوط المرتفعة. تزود القنبلة بغطاء الذى يمكن إحكامه على القنبلة. الغطاء مزود بقطبين ومحبس لدخول الأكسجين. أحد القطبين مزود بحلقة لاحتواء بوتقة السيليكا.

توضع القنبلة فى مقياس السعر النحاس الذى له وزن معلوم من الماء. مقياس السعر النحاسى يكون محاطاً بغلاف خارجه يمر خلاله الهواء والماء لمنع حدوث الفقد الحرارى بسبب الإشعاع. يزود مقياس السعر الحرارى بواسطة قلاب كهربى لتقليب الماء وثرمو متر بكمان (Beckmann thermometer).



شكل رقم (16) قنبلة قياس الطاقة الحرارية

العمل:

يتم وضع كمية موزونة من الوقود فى بوتقة، البوتقة تكون محمله على الحلقة يتم شد سلك مغنسيوم دقيق ملامساً لعينة الوقود عبر الأقطاب. إمداد الأكسجين يدفع نحو القنبلة حتى الوصول إلى 25-30 ضغط جوى. يتم تسجيل درجة الحرارة الأولية للماء فى مقياس السعر بعد التقليب الجيد. يتم تشغيل التيار واحترق الوقود فى البوتقة مع تصاعد الحرارة. الحرارة المنتجة بحرق الوقود تنقل إلى الماء الذى يتم تقليبه جيداً خلال التجربة بواسطة قلاب كهربى. أقصى درجة حرارة يظهرها الترمومتر يتم تسجيلها. القيمة الحرارية للوقود يمكن عندئذ حسابها كالاتى:

ملاحظات:

وزن عينة الوقود فى البوتقة = X كجرام

وزن الماء فى مقياس السعر الحرارى = Y كجرام

• مكافئ الماء لمقياس السعر الحرارى

(مكافئ الماء لجهاز = وزن الجهاز x الحرارة النوعية)، القلاب،

الترمومتر، القنبلة = (Z) كجرام.

- درجة الحرارة الأولية للماء في مقياس السعر الحرارى $t_1^{\circ}C$
- درجة الحرارة النهائية للماء في مقياس السعر الحرارى $t_2^{\circ}C$
- بفرض القيمة الحرارية العليا للوقود C كيلو كالورى/ كجرام

الحسابات:

$$\begin{aligned}
 &\text{الحرارة المكتسبة بواسطة الماء} = Y(t_2 - t_1) \text{ كيلو كالورى} \\
 &\text{الحرارة المكتسبة بواسطة مقياس السعر الحرارى} = Z(t_2 - t_1) \text{ كيلو كالورى} \\
 &\text{إجمالى الحرارة المكتسبة} = Y(t_2 - t_1) + Z(t_2 - t_1) \text{ كيلو كالورى/ كجرام} \\
 &= (Y + Z)(t_2 - t_1) \text{ كيلو كالورى} \\
 &\text{الحرارة الناتجة من الوقود} = C \times X \text{ كيلو كالورى} \\
 &\text{الآن الحرارة المنطلقة بالوقود} = \text{الحرارة المكتسبة بالماء ومقياس السعر الحرارى} \\
 &\text{أى } X \times C = (Y + Z)(t_2 - t_1)
 \end{aligned}$$

$$\therefore \text{القيمة الحرارية الكلية (العليا)} = C = \frac{(Y + Z)(t_2 - t_1)}{X} \text{ كيلو كالورى/ كجرام}$$

حساب القيمة الحرارية السفلى (الصادية):

$$\begin{aligned}
 &\text{على فرض أن نسبة الهيدروجين فى الوقود} = H \\
 &\text{الماء المنتج من جرام واحد من الوقود} = \frac{9H}{100} \text{ جرام} = 0.09H \text{ جرام} \\
 &\therefore \text{الحرارة التى أخذها الماء لتكوين البخار} = \\
 &= 0.09H \times 587 \text{ كيلو كالورى}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &(\text{حيث الحرارة الكامنة للبخار} = 587 \text{ كيلو كالورى/ الكيلو جرام}) \\
 &\text{لذلك، القيمة الحرارية السفلية (الصادية) للوقود} = \\
 &= \text{القيمة الحرارية العليا} - \text{الحرارة الكامنة للماء المتكون} \\
 &= (C - 0.09H \times 587) \text{ كيلو كالورى/ كجرام}
 \end{aligned}$$

التصويبات:

بالإضافة إلى تصحيح الهيدروجين، فإن التصويبات التالية يجب أن تؤخذ فى الاعتبار عند حساب القيمة الحرارية للوقود.

1- تصحيح التبريد:

المعدل والوقت المستغرق لتبريد الماء في مقياس السعر الحرارى من أقصى درجة حرارة إلى درجة حرارة الغرفة يجب أن يؤخذ في الاعتبار.

من معدل التبريد ($\frac{dt}{dt^0}$ الدقيقة) والوقت الحقيقي المستغرق للتبريد (دقائق)، فإن تصحيح التبريد (dt_{xt}) يجب أن يضاف للارتفاع في درجة الحرارة ($t_2 - t_1$).

2- تصحيح الحامض:

أثناء الحرق فإن الكبريت والنيتروجين (في حالة وجودهما) في الوقود تتم أكسدتها إلى الأحماض المقابلة مع تصاعد حرارة.



لذلك، فإن هذه الحرارة يجب كذلك أن يتم تضمينها في الحرارة المقاسة ولذا فإنه يجب أن يتم طرحها. كمية تلك الأحماض يتم تحليلها من غسيل القنبلة بالمعايرة، بينما يتم تعيين حامض الكبريتيك فقط بترسيبه في شكل كبريتات الباريوم. التصحيح لواحد مليجرام من الكبريت هو 2.25 كالورى ولواحد ملجرام من ($N/10 \text{ HNO}_3$) الذى تكون هو 1.4 كالورى.

3- تصحيح سلك الانصهار (Fuse wire):

الحرارة المقاسة تتضمن كذلك الحرارة الناتجة عن احتراق سلك الانصهار ولذا يجب أن يتم طرحها من القيمة الكلية.

لذلك فإن القيمة الحرارية العليا (الكلية)

$$C = \frac{(Z+Y)(t_1 - t_2 + \text{تصحيح التبريد}) - (\text{الحامض} + \text{تصحيح الانصهار})}{\text{كيلو كالورى/ كيلو جرام}}$$

معادلة (Dulong) للقيمة الحرارية تقدر كالتى:

$$\text{القيمة الحرارية الكلية} = \frac{100}{1} (8080 + C + 34500 (H - \frac{0}{8}) + 2240 S)$$

كيلو كالورى/كجرام.

الفرضية في معادلة (Dulong) هي:

أ- القيمة الحرارية الكلية لكل من C , H , S هي 8080، 34500، 2240 كيلو كالورى/كجرام على التوالي.

ب- الأكسجين يتحد مع الهيدروجين (كما فى الماء) لذلك يكون الهيدروجين الزائد المتاح للحرق هو $(H - \frac{O}{8})$

ج- حرارة تكوين الفحم هى صفر

د- القيمة الحرارية للوقود هى مجموع القيمة الحرارية لعناصر مكوناتها.

* القيمة الحرارية للفحم تحمل علاقة برتبته. كلما كانت رتبة الفحم عالية، كلما كانت القيمة الحرارية مرتفعة. ولكن فحم الانثرائيت يكون استثناء، لهذا وله قيمة حرارية منخفضة مقارنة مع الكثير من الفحم البيتومينى. هذا يعود إلى السقوط الحاد فى المحتوى من الهيدروجين فى فحم الانثرائيت، الهيدروجين لديه ما يزيد عن أربعة أضعاف القيمة الحرارية للكربون. القيمة الحرارية المرتفعة لبعض أنواع الفحم مثل الفحم الشمعى، فحم المستقعات (Boghead) يرجع إلى محتواها المرتفع من الهيدروجين.

مؤشر التجوى أو دقائق الفحم :

مؤشر التجوى أو دقائق الفحم هو بيان لحجم الحبيبات والثبات عند التخزين معرضاً للجو. وهو يبين ميل الفحم إلى التفكك عند التعرض للجو أو لفترات البلل والجفاف المتبادلة.

الصناعات المستهلكة للفحم تقوم بتخزين كميات ضخمة من الفحم فى المصنع فى شكل احتياطي. خلال التخزين تحدث تغيرات شديدة بالتعرض للجو. وهذا ما يعرف بتجوية الفحم. التجوية أكثر تأثيراً على الفحم ذو الرتبة المتدنية والتعرض الزائد إلى الهواء الجوى. عند تخزين الفحم تحت الماء وفى قنوات فإنه التجوية يمكن أن تقل.

التجوية تقلل من حجم الحبيبات للفحم وتزيد من قابليته للهشاشة. تكوين الأحجام الصغيرة والتفتت واضح فى حالة الفحم دون البيتومينى، وفحم اللجنيت، فحم المستقعات والذى يمثل مشكلة حادة عند التداول والنقل. فحم الانثرائيت والفحم البيتومينى الناضج لا يتفتت.

طاقة التكوين شديدة الحساسية للأكسدة الهوائية وتتخفض مع التجوية. الانخفاض القليل فى طاقة التكوين يحسن من حجم الكوك فى بعض الحالات ولكن عموماً خواص التكوين تتلف أثناء تخزين الفحم. معايير أخرى التى تتخفض عند التجوية وهى المحتوى من الكربون، المحتوى من الهيدروجين، القيمة الحرارية وإنتاجية القار. المحتوى من الأكسجين وإنتاجية الغاز والسائل تزداد بالأكسدة الهوائية.

تجوية الفحم هو نتيجة الأكسدة المعتدلة وبالتالي العملية المنتجة للحرارة. إذا كانت الحرارة المنتجة لم يتم تشتتها تماماً، فإن درجة حرارة الفحم ترتفع، نظراً لأن معدل التفاعل الكيميائي يتضاعف تقريباً وكل ارتفاع في درجة الحرارة مقدار 10°م، فإن مدى الأكسدة الجوية يستمر في الزيادة بمعدل متسارع مع كمية أكبر من الحرارة المنطلقة. أخيراً فإن الفحم قد يصل إلى نقطة اشتعاله وانفجاره إلى لهب. هذه الظاهرة هي التي تسمى الاشتعال التلقائي للفحم وهي مصاحبة لتخزين الفحم البيتومينى فى تكديس كبير (مثل 200 طن للفحم البيتومينى، 50 طن لفحم اللجنيت). لتعيين هذه الخاصية، يتم التجفيف الهوائى لكمية معلومة من كتلة الفحم (بقطر 1 - 1.5 بوصة) ثم غمرها فى الماء لمدة ساعة واحدة. يتم عندئذ صرف الماء وتجفيف كتلة الفحم فى الهواء لمدة 24 ساعة. يتم تعيين كمية التفتت بوزن الفحم الذى يمر خلال المنخل ذو الفتحات ذات 0.263 بوصة مربعة. مؤشر التجوية هو النسبة المئوية للماء خلال المنخل.

مؤشر قابلية الفحم للسحق : (Grindability index of coal)

مؤشر قابلية الفحم للسحق والتفتت يعطى فكرة عن السهولة النسبية لسحق الفحم أو القوة اللازمة لسحق الفحم فى ماكينة السحق (Pulveriser). يستخدم اختبار قياسى الذى يسمى (Hard grove Method) لتعيين مؤشر هاردجروف للقابلية للسحق.

يتم تعريض 50 جراماً من الفحم الجاف فى الهواء بحجم حبيبات (30 mesh + 6 - 1) إلى 60 لفة فى مطحنة صغيرة (Miniature pulveriser) بعد السحق يتم تمرير الفحم خلال منخل ذو فتحات (200 mesh). يتم عندئذ حساب مؤشر هاردجروف للقابلية للسحق كالاتى:

$$G = \text{Hardgrove Grind Ability Index} = 6.93W + 13$$

حيث :

W = وزن العينة الماره خلال المنخل بالجرام

الفحم سهل السحق له مؤشر قابلية للسحق قريباً من 100

توجد طريقتين لتعيين سهولة سحق الفحم إلى حبيبات صغيرة وذلك من خلال طريقة مطحنة الكرات (Ball mill) وطريقة هاردجروف. الطريقة الأولى تقيس كمية الشغل اللازم للسحق لمادة ذات حجم حبيبات إلى مسحوق ذو حجم حبيبات معين، والطريقة الثانية تقيس زيادة السطح الناتج عن استخدام مقدار قياسى من الشغل. قيمة (G) المرتفعة تبين ليونة وسهولة طحن وسحق الفحم..مؤشر هاردجروف لقابلية الفحم

للسحق يزداد أولاً مع زيادة الرتبة، ويصل إلى الحد الأقصى أى حوالى 105 للفحم اللامع ذو المحتوى من 89 - 90% كربون، ثم يهبط بشدة إلى حوالى 35 لفحم الانثرائيت.

خواص التكوين للفحم (Caking Properties of coal)

الفحم المكوك يكون جزءاً من الفحم البيتومينى. الفحم الحجري (فحم المستتقات)، فحم اللجنيت، الفحم دون البيتومينى، والفحم شبه الانثرائيت وفحم الانثرائيت كل هذه الأنواع لا يحدث لها تكوين. كذلك بعض من الفحم البيتومينى. قياس خاصية التكوين ضرورى لتصنيف الفحم والاختبار الفحم المناسب لمختلف الاستخدامات. خواص التكوين تؤثر على إنتاج الكوك وكفاءة الفحم فى الحرق وفى التغويز (Gasification). التكوين، الانتفاخ، التلاصق أو التصاق، اللدونة كل تلك الخواص تكون متداخلة. ثم اقترح العديد من الاختبارات المعملية لقياس الميل لتلك الخواص. الاختبارات القياسية المستخدمة فى مختلف البلاد هى: مؤشر الانتفاخ الحر (Free swelling index)، Gary-kino (lowtemperature) coketype roga index and thickness of plastic layer, caking (agglutinating index). ظهور المتبقى (كرة - الكوك) لاختبار المادة المتطايرة قد يعطى فكرة عن إمكانية تكوين الفحم. كرات - الكوك (Coke - button) يمكن أن تظهر خمسة أنواع - سهولة السحق والتفتت (Pulverulent) التلبد (Sintered)، ضعيف التكوين، مكوك وقوى التكوين.

مؤشر التكوين للفحم : (Caking index of coal)

مؤشر التكوين للفحم هو قياس خاصية التلاصق (Agglutinating) لتكوين الفحم. عددياً، فهو أقصى نسبة عددية للرمل إلى الفحم فى 25 جرام خليط منها (رمل + فحم) حيث عند التسخين فى ظروف قياسية يكون الناتج المتبقى الكوك القادر على تحمل وزن 500 جرام بدون إنتاج ما يزيد عن 5% من تفكك حبيبات الفحم.

ارتفاع مؤشر التكوين يعنى زيادة كمية الرمل (الخامل) التى يمكن أن تلتصق بالفحم وبذا يرتفع مؤشر التكوين.

مؤشر التكوين لشحنة خليط الفحم لأفران الكوك (لإنتاج الكوك الميتاليرجى) هو حوالى 20 إلى 25.

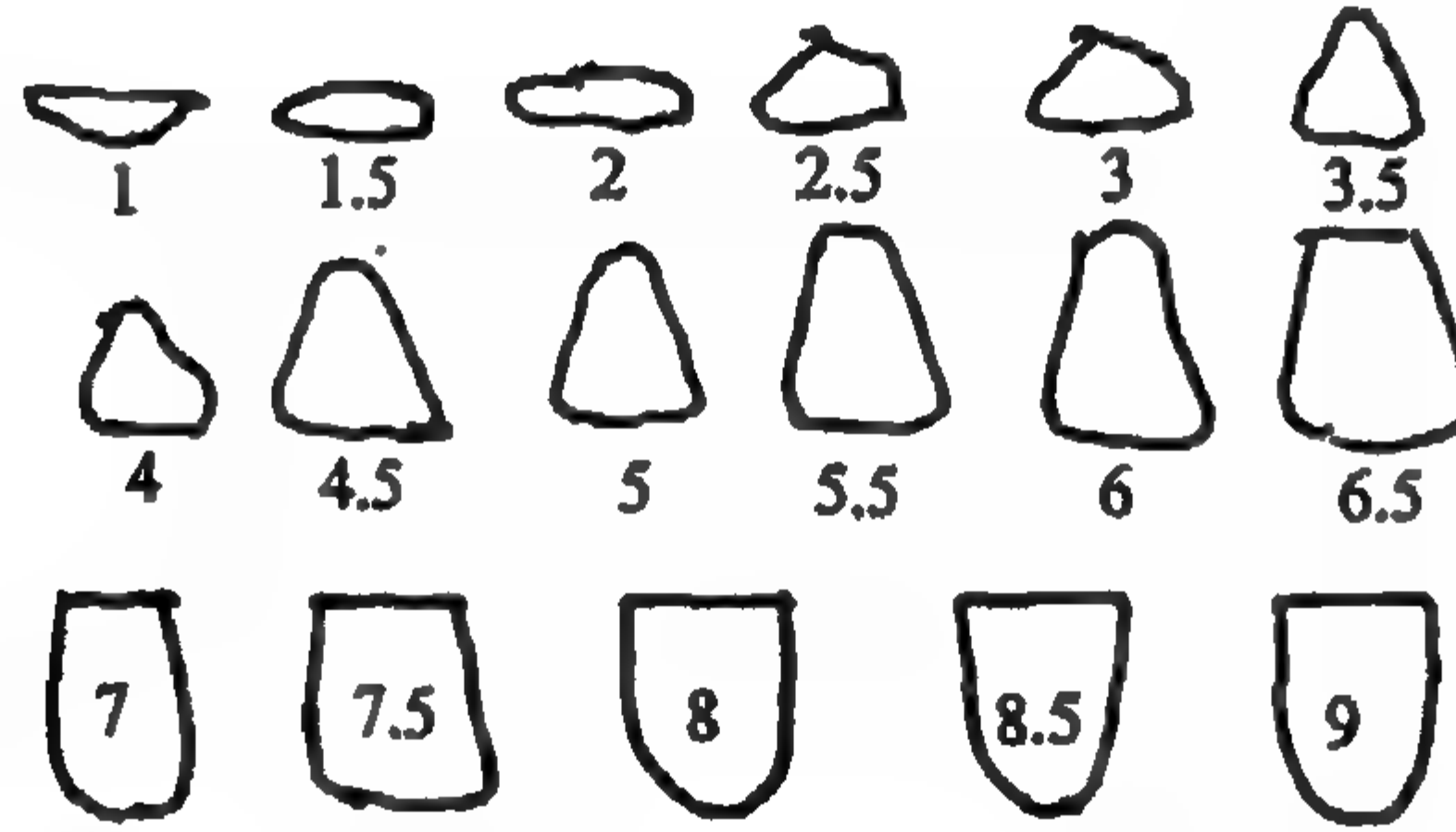
مؤشر الانتفاخ/ رقم الفحم (Swelling index / number of coal)

هذا المؤشر يبين طاقة التكوين للفحم، فى هذا الاختبار يتم تسخين جرام واحد من الفحم المجفف هوائياً (حجم المنخل 72mesh-) فى بوتقة بغطاء حتى توقف تصاعد

المادة المتطايرة. معدل التسخين يظل بحيث درجة الحرارة للسطح الداخلى لقاعدة البوتقة يصل إلى 800°م خلال 1.5 دقيقة، 820°م خلال 2.5 دقيقة من إشعال الموقد. بعد خمود وتوقف اللهب من حرق المادة المتطايرة أو بعد 2.5 دقيقة أيها أطول وقتاً، يتم تبريد البوتقة وإزالة كرات الكوك. شكل وحجم كرات الكوك يتم مقارنته مع أرقام الكوك القياسية من واحد إلى تسعة عند فواصل 0.5 (مثل 1، 1.5، 2، 2.5، 3، ...، 8.5، 9).

هذا يسمى رقم الانتفاخ أو مؤشر الانتفاخ للفحم والذي هو رقم الشكل الجانبي القياسى الأكثر قرباً للمقابل من كرات الكوك التى يتم الحصول عليها من الاختبار مع أخذ متوسط خمسة تجارب.

الشكل الجانبي القياسى الكرة الفحم الرقم من 1 إلى 9 بفواصل 0.5 هو تقريباً الموضح فى الشكل (رقم 17)



شكل رقم (17) الشكل العام لرقم مؤشر الانتفاخ

مؤشر روجا : (Roga Index)

مؤشر روجا هو بديل لمؤشر خاصية التلاصق. خليط من الفحم وفحم الانثراثيت الذى تم توصيفه بنسب ثابتة يتم كربنته تحت ظروف قياسية. قوة المتبقى يعبر عنها فى شكل رقم عددى يسمى مؤشر روجا.

خليط من واحد جرام (0.211 مليمتراً) مع 5 جرام من فحم الانثراثيت بحجم (0.3 - 0.4 مليمتراً) يتم دمكهما فى بوتقة من البورسيلين تحت حمل 6 كيلو جرام لمدة 30 ثانية. وبعد الوصول إلى درجة حرارة 850°م فى 15 دقيقة، يتم وزن كرات الفحم (Q) ووضعها على المنخل واحد مليمتراً، وزن الجزء + واحد مليمتراً يرمز له بالرمز "a". هذه المادة يتم وضعها فى أسطوانة دواره ذات قطر 20 سم وتدار فى ثلاث فترات كل لمدة 5 دقائق. عند نهاية كل فترة يتم إزالة الجزء - 1 مليمتراً بالمنخل. إذا

كان "b", "c", "d" هي أوزان المتبقى + 1 ملليمتر عند نهاية الفترات الأولى والثانية والثالثة على التوالي، فإن مؤشر روجا يكون كالتالي:

$$\text{مؤشر روجا} = \frac{(a+d)/2 + b + c}{3} \times \frac{100}{Q}$$

حيث Q = وزن كرات الكوك بالجرام

هذا سوف يتراوح ما بين صفر على 70 عملياً.

مؤشر (G-K Index) : Gray king assay

يتم اختبار مؤشر (G-K) لملاحظة خاصية التكوين للفحم. في هذا الاختبار يتم تسخين 20 جرام من الفحم الدقيق (72 mesh size) في أنبوب السيليكا إلى 600°م. بعد التبريد يتم مقارنة الكوك الذي تم تكوينه مع الأشكال الجانبية القياسية (Standard profiles) المرفقة A, B, C, G1, G2, G3, G10... إذا ظل المتبقى في شكل مسحوق فإنه يسمى A، المرحلة B تصنف على أنها فحم غير مكوك، وكلا من C, D كفحم ضعيف التكوين بينما E, F, G تصنف كفحم متوسط التكوين. إذا ظل المتبقى في شكل كتلة متلاصقة صلبة بنفس الحجم الأصلي للفحم، فإنه يقابل G.

الفحم قوى التكوين يلتفخ ويصمم مثل G1, G2, G3, G10... الأرقام 1، 2، 10،... تبين عدد الجرامات من الكربون الخامل التي يجب أن تضاف إلى 20 جرام من شحنة الفحم لإعطاء انتفاخ يساوي صفر أو الكوك القياسي من النوع G.

العلاقة بين مؤشر روجا، مؤشر (G-K) هي

$$D-5 = A-B, 5-10 = B-D, 20 = G, G4 = 45$$

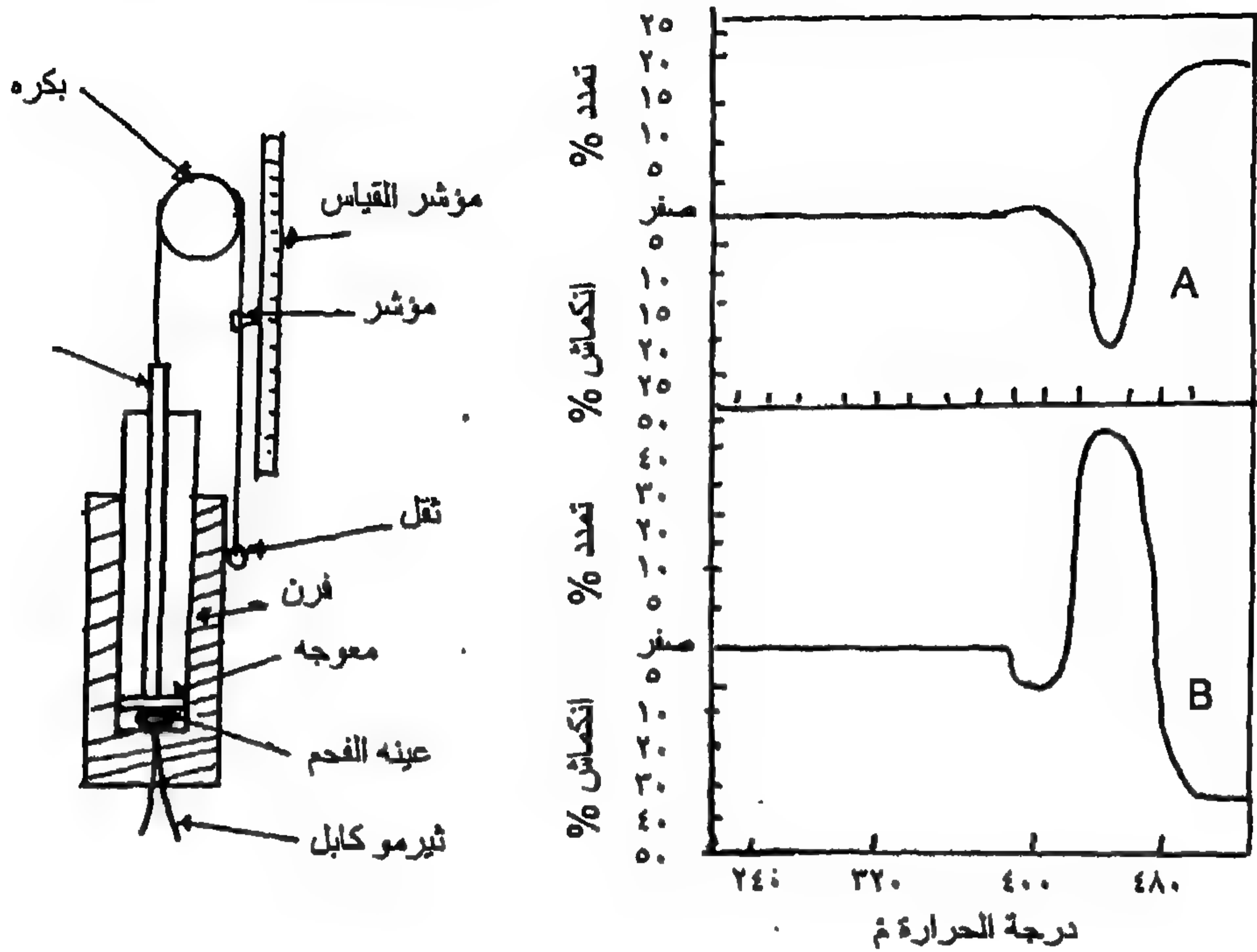
خواص التمدد (Dilatometric properties)

اختبار التمدد يتم لمعرفة انتفاخ وتقلص الفحم أثناء التسخين تحت حمل بمعزل عن الهواء. في هذا الاختبار يمكن كذلك تعيين مجال درجة الحرارة للدونة الفحم. يوجد عدد من التمددات المستخدمة في مختلف الدول وهي:

1. Audibert (Arnu dilatometer)
2. Sheffield coking test
3. Giesler plastometer

المبادئ الأساسية لكل تلك التمددات هي لتسجيل التمدد أو التقلص أو السيولة لعينة الفحم الذي يتم تسخينها بمعدل ثابت، مثل 1-3°م/الدقيقة إلى درجة حرارة حتى إعادة تجمد الكتلة اللدنة. نسبة التمدد أو التقلص يتم توقييعها مقابل درجة الحرارة لكلا

الجهازين الأولين، بينما الثالث يتم توقيع تقسيمات قرص التدرج في الدقيقة مقابل درجة الحرارة. طبيعة المنحنى تعطى مجال اللدونة لعينة الفحم. نموذج لمنحنيات الاستطالة لتكويك الفحم موضح في جهاز اختبار. تكويك شيفلد الشكل رقم (18)



اختبار تكويك شيفلد

شكل رقم (18) منحنيات التمدد A, B

سمك الطبقة اللدنة: (Thickness or plastic layer)

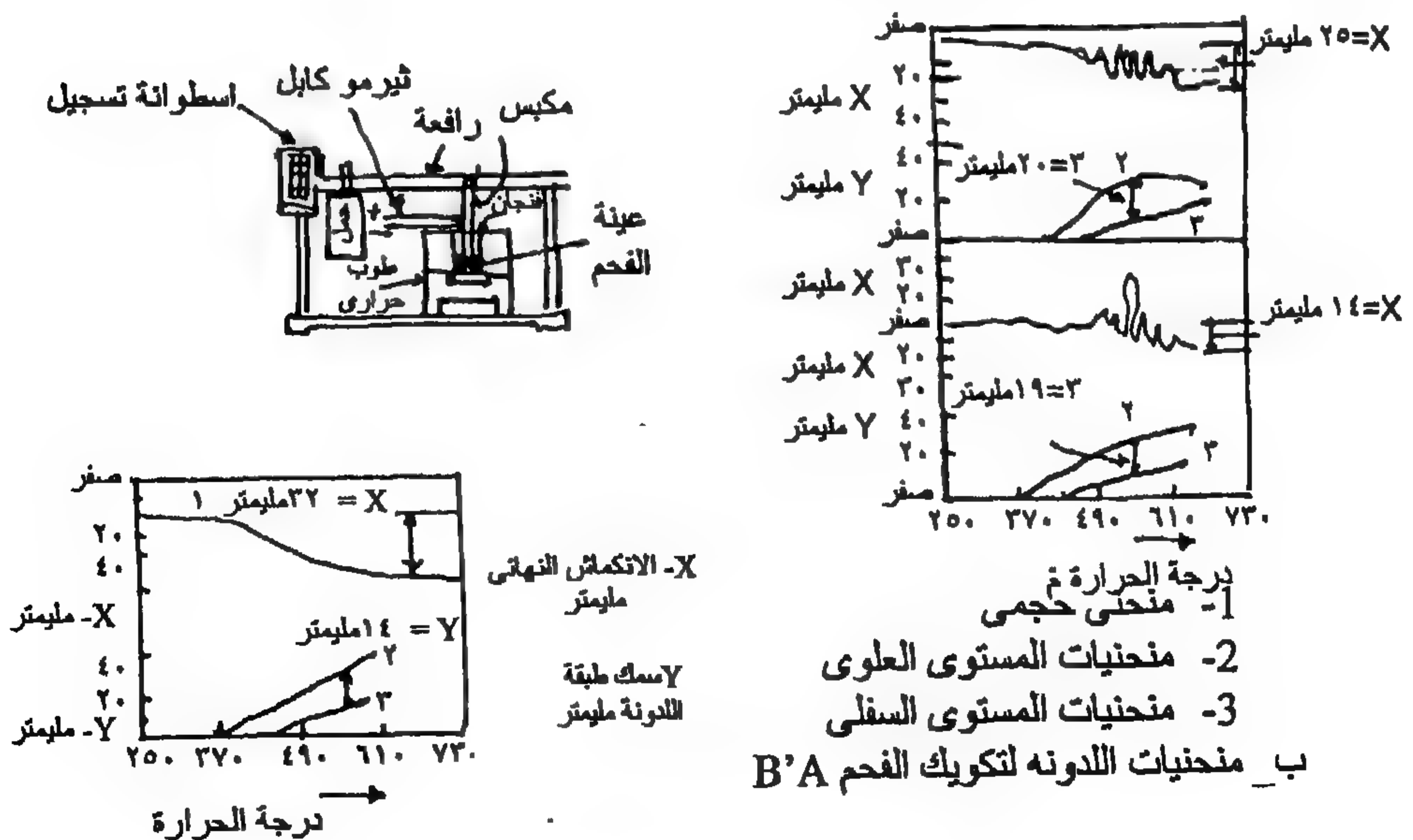
في الأسلوب الروسي، يتم تعيين خواص التكويك واللدونة بسمك الطبقة اللدنة. الجهاز المستخدم يسمى (Sapozhnikov plastometer). يتكون الجهاز من فنجال معدني وله قاع مثقب حيث يعا بـ 100 جرام من عينة الفحم (2-2 ملليمتر) مع تسليط ضغط واحد كجرام/سم² على الفحم بنقل معلق على طبقة أفقية. يتم قياس درجة الحرارة بواسطة ترمومتر موضوع عند قاع العينة. يتم التسخين بواسطة عنصر تسخين كهربى عند القاع. يتم التسخين السريع للعينة إلى 250°م في 30 دقيقة ثم يتم التحكم في المعدل عند 3°م في الدقيقة حتى 730°م.

يتم توقيع المنحنى الحجمى للفحم على ورقة الرسم البياني المثبتة على أسطوانة دوارة حيث تدور الأسطوانة بمعدل واحد ملليمتر في الدقيقة بواسطة آلية عمل الساعة.

أقصى تقلص بعد التسخين هو "X" (مليمتر). أثناء فترة للتسخين، وبمساعدة ابره مثبتة على تدريج معدني يتم قياس تكوين الطبقة اللدنة في مستويين. قراءة المستوى العلوي والمستوى السفلي لطبقة اللدونة يتم توقيعهما على نفس ورقة الرسم البياني وأقصى مسافة بين هذين المنحنيين تعطى سمك الطبقة اللدنة، "Y" (مليمتر)، والتي هي مؤشر لخاصية التكوين. طبيعة المنحنى الحجمي تعطى فكرة عن طبيعة التكوين لعينة الفحم. الفحم الحديث جداً (مثل الفحم الحجري، فحم اللجنيت، والفحم دون البيتوميني) والفحم التام النضج (الفحم شبه الأنثراثيت، وفحم الأنثراثيت) هما مجردين تماماً من القابلية أو إمكانية التحسن.

في حالة الفحم البيتوميني، تزداد طاقة التكوين أولاً مع الرتبة، تصل إلى الأقصى ثم تقل مع الزيادة في النضج. الكوك ذو أعلا طاقة تكوين يسمى (Fat coals).

خواص التكوين تعود إلى العملية الكيميائية التي تم فيها تكسير البناء الجزيئي الكبير لكتلة الفحم مع استمرار بعض المنتجات ذات وزن جزيئي منخفض نسبياً في الحالة الطرية لمدة زمنية طويلة في منطقة التفاعل. نتيجة لذلك، تأخذ الكتلة الكلية شكل المادة اللدنة التي تتحول إلى كتلة صلبة عند استمرار التسخين. بهذه الطريقة، يكون مسحوق فحم التكوين قادراً على إنتاج كتل من الكوك وشبه الكوك. الفحم الغير قابل للتكوين لا يمكنه إنتاج الحالة اللدنة حيث ينتج عند الكربنة كتلة ملبدة فقط بدلاً من الكوك.



شكل رقم (19)

الجاذبية النوعية : (Specific gravity)

النسبة وطبيعة كلاً من الكتلة العضوية والمادة المعدنية له تأثير على الجاذبية النوعية للفحم. لنفس نوع الفحم، زيادة رمادة الفحم يزيد من الجاذبية النوعية. الجاذبية النوعية الحقيقية للفحم البيتوميني تختلف ما بين 1.27، 1.45. المعادلة التالية تنطبق على أنواع كثيرة من الفحم.

$$S = K + \frac{A}{100}$$

حيث :

S = الجاذبية النوعية

K = ثابت له قيمة متوسطة = 1.25

A = نسبة الرماد

هذه المعادلة تفترض أن الجاذبية النوعية الكلية للمادة المعدنية في الفحم هي 2.25. من بين مختلف أنواع الفحم. تزداد الجاذبية النوعية مع زيادة النضج، مثال فحم المستتعات من 1.15 إلى 1.25، فحم اللجنيت من 1.25 إلى 1.3، الفحم البيتوميني من 1.27 إلى 1.45 وفحم الأنثرايث من 1.4 إلى 1.7.

الكثافة الحجمية (الظاهرية) : (Bulk density)

الكثافة الحجمية هي الكثافة الكلية للمادة الموجودة في كميات ضخمة وتتوقف على الكثافة الحقيقية للمادة، وحجم الفراغات بين الحبيبات. وهي مقياس لطاقة التعبئة أو الكمية التي يمكن تخزينها في حجم معين.

الكثافة الحجمية للفحم المعبأ تعتمد على تحليل حجم الحبيبات للفحم، وحجم الوعاء، إجمالي المحتوى من الرطوبة في الفحم، شكل الحبيبات/ الكتل وطريقة التعبئة. الكثافة الحجمية من الرطوبة في الفحم، شكل الحبيبات/ الكتل وطريقة التعبئة. الكثافة الحجمية للفحم الجاف المعبأ في حالة تفكك يمكن أن تتغير حيث

(الكثافة الحقيقية = 1300 كجرام/ المتر المكعب)

كتلة الفحم (الخالي من دقائق الفحم) : 600 – 670 كجرام/المتر المكعب

كتلة الفحم (مع وجود دقائق الفحم) : 690 – 830 كجرام/ المتر المكعب

تراب الفحم : 480 – 580 كجرام/ المتر المكعب

مسحوق الفحم : 400 – 500 كجرام/ المتر المكعب

الكثافة الحجمية للفحم القليل تنخفض مع زيادة المحتوى الحر من الرطوبة ثم يصل إلى أدنى قيمة التي يمكن أن تكون 16% أقل عن تلك للفحم الجاف هوائياً وتحدث عند محتوى من الرطوبة 4 - 6%. بعد أدنى قيمة، تعود الكثافة الحجمية في الزيادة مع الزيادة في المحتوى الحر من الرطوبة ولكن لن يصل إلى القيمة الأصلية للفحم الجاف. تغير الكثافة الحجمية مع المحتوى من الرطوبة الحرة يعتبر هام جداً في عمل شحنة الفحم في أفران الكوك.

زاوية الاستقرار : (Angle of Repose)

زاوية الاستقرار هي الزاوية التي تكونها كومة الفحم مع الأفقى ولها أهمية في تخزينه وتشوينه وكذلك عند تدفقه في الناقلات وقوايس التغذية (Conveyors and feed hoppers). وهي قد تتغير بحوالى 2-3 درجة طبقاً لخشونة السطح، المحتوى من الرطوبة .. الخ. عموماً زيادة حجم حبيبات الفحم يعنى زيادة زاوية الاستقرار. هذا يعنى أن الحجم الضخم للفحم ذو حجم حبيبات أكبر قد يتم تشوينه في كومة ذات ارتفاع محدد. القيمة التقريبية لزاوية الاستقرار لمختلف حجم الحبيبات للفحم الجاف في حجم كبير هي:

حجم حبيبات الفحم بالمليمتر	30-18	18-12	12-6	صفر-6
الزاوية مع الأفقى بالدرجات	41	40	38	32

المسامية، المساحة السطحية وحرارة البلل:

Porosity , surface area and Heat of wetting:

الفحم مادة مسامية وعند التصادق مع سائل عضوى (مثل الميثانول) فإنه يدخل في الثقوب الدقيقة جداً مع البلل لسطح الفحم. هذه العملية هي عملية منتجة للحرارة (Exothermic) وحرارة البلل تنطلق. حرارة البلل هي مقياس للمساحة السطحية.

المسامية (النسبة المئوية لحجم الثقوب والمسام)، المساحة السطحية (متر مربع على جرام من الفحم) وحرارة البلل (كيلو كالورى/ كجرام من الفحم). كل هذه الخواص الثلاث تتغير طبقاً لرتبة الفحم. يوجد أولاً هبوط في القيمة حتى الوصول إلى الأدنى للفحم ذو المحتوى من الكربون 89-90%. القيم تعود ثانياً إلى الارتفاع في منطقة الانثراثيت. وبعض متوسطات البيانات كالتى للفحم الجاف.

الكربون %	I	II	III
حرارة البلل كيلو كالورى/كجرام	80	89	93
	20-18	3-2	8-6

80-60	30-20	200-180	المساحة السطحية متر مربع
تقريباً، واحد كيلو كالورى/كيلو جرام حرارة للبلل			
= 10 متر مربع/ مساحة سطحه للجرام = 1% مسامية			

معامل الانكسار والانعكاسية: (Refractive index and reflectance)

كلًا من معامل الانكسار والانعكاسية وهما من الخواص البصرية حيث تزداد قيمتهما مع زيادة رتبة الفحم. فى حالة الغنية لعينة بالفحم الحجرى البراق والتي تسمى (Vitrinite - rich sample)، ثم تسجيل القيم التالية

95	91	84	80	75	نسبة الكربون %
-	1.9	-	1.6	-	معامل الانكسار
4.17	2.23	0.92	0.67	0.51	الانعكاسية، الضوء الساقط %

من بين المكونات المجهرية لنفس الفحم، فإن كلًا من (Fusinite)، (Micrinite) لهم معامل انعكاس عالى أما (Exinite) فله معامل انعكاس منخفض جداً، (Vitrinite) له قيمة متوسطة.

الحرارة النوعية: (Specific Heat)

تزداد الحرارة النوعية للفحم مع الزيادة فى محتواه من المواد المتطايرة وتقل فى نسبة H/C. القيم العادية على أساس الجفاف عند درجة الحرارة العادية هى:

0.26 - 0.24	كيلو كالورى/ كجرام °م	الفحم البيتومينى
0.23 - 0.22	كيلو كالورى/ كجرام °م	فحم الانثرايثيت
0.17 - 0.16	كيلو كالورى/ كجرام °م	رماد الفحم له قيمة

العلاقة بين الحرارة النوعية والمحتوى من الرطوبة وما بين الحرارة النوعية ونسبة الرماد هى علاقة خطية/ طولية (Linear). لذلك فإن الحرارة النوعية للفحم ذات قيم معينة من الرطوبة والرماد يمكن حسابها.

إذابة الفحم: (Solubility of coal)

الفحم الحجرى (فحم المستنقعات) يذوب فى الماء بدرجة قليلة. فحم اللجنيت وأنواع الفحم الأخرى لا تذوب مطلقاً فى الماء سواء كان الماء بارداً أو ساخناً. الإذابة القلوية واضحة مع الفحم الحجرى وفحم اللجنيت، حيث تحتوى تلك الأنواع على أحماض دوبالية (أحماض التربة Humic acids) التى تذوب فى المحاليل القلوية وترسب عند معالجة المحلول بالحامض، حيث ترسب أملاح (Humates). الرتب الأعلى من الفحم طبيعى أنها لا تحتوى على أحماض دوبالية ولكن تنتجها عند الأكسدة

المعتدلة. لذلك فإن الفحم البيتوميني المؤكسد يذوب جزئياً في المحاليل القلوية. حامض الهيدروكلوريك المخفف يذيب النصف سيليلوز (Hemi-Cellulose) الموجود في الفحم الحجري. المحلول المركز يذيب معظم المادة المعدنية في الفحم. الفحم عالي النقاء والخالي من المواد المعدنية يتم تحضيره بمعالجة الفحم بحامض الهيدروكلوريك. حامض النيتريك له تأثير أكسدة على الكتلة العضوية للفحم وينتج العديد من الأحماض الأليفاتية والأروماتية (Aliphatic , Aromatic carboxylic). حامض الكبريتيك المركز يحلل السيليلوز الموجود في فحم المستنقعات.

البنزين، خليط من البنزين والكحول، الكلوروفورم.. الخ يذيب المواد الشمعية والراتنجات التي تكون 2-20% من الفحم الحجري وفحم اللجنيت، وعموماً، 1% أو أقل من الفحم عالي الرتبة. المواد الآتية قادرة على استخلاص جزء كبير من الفحم وهي Pyridine, anthracene oil, phenanthrene, anthracene, ethylene diamine, monoethanolamine, quinoline. الكتلة العضوية للفحم البيتوميني ذو الرتبة المتوسطة يمكن إذابتها في زيت الأنثراين إلى درجة 85-95% بالمعالجة عند 350-400°م. مستخلصات الفحم التي يتم الحصول عليها في مثل هذا الإنتاج الكبير تستخدم في إنتاج الوقود السائل، أقطاب الكربون.. الخ. إذابة الانثراين في المذيبات السابق ذكرها يعتبر مهمل.

التأثير الحراري على الفحم :

عند تسخين عينة من الفحم بمعزل عن الهواء، فإنها تفقد الغازات المحتجزة التي تشمل الميثان، الإيثان، النيتروجين، ثاني أكسيد الكربون.. الخ عند درجة حرارة أقل من 100°م. تتبعث الرطوبة عند درجة حرارة ما بين 100 إلى 150°م. الكتلة العضوية للفحم عندئذ تبدأ في التحلل مع تصاعد منتجات غازية وأبخرة. كلاً من الفحم الخشبي وفحم اللجنيت الحديث يبدأ في التحلل عند 100°م أو أقل. درجة الحرارة الأولية للتحلل للفحم البيتوميني هي 200 - 300°م، بينما التحلل النشط يبدأ عند 300 - 375°م لهذا الفحم. الماء الحراري (Pyrogenic)، القار الأولي والغازات تتبعث أثناء الإزالة الأولية للمواد المتطايرة عند 350 - 550°م، بينما الغازات (أساس الهيدروجين) ينبعث أثناء الإزالة الثابتة للمواد المتطايرة عند حوالي 700°م. كلاً من الفحم الحجري واللجنيت أظهر إزالة أولية للمواد المتطايرة كبيرة وفي الإزالة الثانية للمواد المتطايرة كانت قليلة. يتصف فحم الانثراين بأن ليس له إزالة أولية للمواد المتطايرة حيث ما يحدث هو الإزالة الثانية فقط. كل العمليات الثلاث وهي التجفيف،

الإزالة الأولية للمواد المتطايرة، والإزالة الثانية للمواد المتطايرة كلها ذات طبيعة ماصة للحرارة (Enodothermic).

بينما يحدث تحلل للفحم عند التسخين، فإن المتبقى يصبح غنياً بالمحتوى من الكربون. في حالة فحم التكوين يمر المتبقى خلال مرحلة اللدونة في المجال من 300 - 500°م. سيولة الكتلة اللدنة تزداد أولاً، ثم تصل إلى أقصاها ثم تقل إلى الصفر. النقطة الأخيرة تقابل إعادة الصلابة للكتلة اللدنة إلى شبه الكوك (Semi-coke).

ذلك هو الحد الأعلى لعملية توقف التطاير الأولية. عند التسخين التالي، فإنه يحدث التوقف الثاني للتطاير وتحول شبه الكوك إلى الكوك الحقيقي. هذا التحول علامته هي الارتفاع المفاجئ في التوصيل الكهربى شبه الكوك للمادة الصلبة. لذلك فإن الطريقة لتأكيد ضمان التكوين هي بمراجعة التوصيل الكهربى للمادة الكربونية المتبقية. عند الاستمرار في تسخين الكوك بعد ذلك تحدث تغيرات كبيرة حول 2000°م وذلك عند إنتاج مادة مثل الجرافيت. هذه العملية تسمى (Graphitization) وهي تستخدم في إنتاج أدوات الجرافيت. الفحم الغير مكوك غير قابل للتكوين. مسامية الفحم تقل مع التسخين وتصل إلى أدناها في الحالة اللدنة. بعد إعادة التجميد، يرتفع المسامية ثانياً بشدة. بسبب التكوين التلقائى للحالة اللدنة والمنتجات المتطايرة للتحلل الحرارى، فإن المتبقى الكربونى يحدث له تقلص أولى وانخفاض فى المسامية والذى يليه انتفاخ، تمدد وزيادة فى المسامية. هذه الظاهرة تكون الأساس لكثير من الاختبارات لخواص التكوين للفحم.

الفصل الثاني عشر

تصنيف الفحم

12

الفحم يقسم إلى العديد من الأصناف لتقدير قيمة الفحم المفيدة لغرض معين المبني على عدة اختبارات.

يقسم الفحم على أساس معايير مختلفة مثل التحليل التقريبي، القيمة الحرارية، النضج (الرتبة)، التحليل الكلي، خواص التكوين..الخ.

لا يوجد نظام للتصنيف الدولي للفحم للأسباب الآتية:

* أن الفحم مكون من عناصر متنوعة أى أن الفحم خليط غير متجانس من الكتلة العضوية، والمواد المعدنية والرطوبة فى نسب غير مؤكدة.

* الكتلة العضوية نفسها غير متجانسة حيث تتضمن الكثير من المكونات المجهرية والتي تعني أن الفحم ذو نفس التحليل الكلي ليس بالضرورة له نفس الخواص بينما الفحم الذى له مكونات مختلفة يمكن فى بعض الحالات أن يكون بالمثل.

* كلا من كمية ومكونات المادة المعدنية فى الفحم تختلف كثيراً والذى يؤثر بشدة على خواص كل الفحم.

* كمية ونوعية المكونات المجهرية تختلف من فحم إلى آخر. نوعية المكونات المجهرية تتحدد طبقاً لنوعية المادة البنائية الأولية، عمليات التحول إلى الفحم كلاهما يختلف من مكان إلى مكان ومن وقت لآخر.

* بسبب الاعتبارات السابقة، فإنه يوجد عدد كبير من نظم تصنيف الفحم.

* طبيعة انقراض وفئات النبات هو الأساس الأولى لتصنيف الفحم طبقاً لذلك توجد أنواع من الفحم والتي هي:

– الفحم الدبالي (Humic coals) المشتق من المملكة النباتية العليا، مثل الفحم الحجري، فحم اللجنيت، البيتومينى وفحم الانثرائيت.

– فحم الحماة العضوى (Sapropelic) المشتق من الكائنات النباتية الصغيرة مل الفحم الحجري والفحم الشمعى.

- الدهنى (Liptobiolites) المشتق من أجزاء مختارة من النباتات العليا مثل فحم الورق فى حوض موسكو والذي يعود إلى تركيز العصور القديمة (Palaeozoic age). رتبة الفحم (التي هى أهم متغير فى طبيعة الفحم) تتعين بالمادة المتطايرة، القيمة الحرارية والمحتوى من الكربون فى الفحم، سواء منفرداً أو متحداً. هذا يقسم الفحم إلى مجموعات مثل اللجنيت، البيتومينى، الانثراثيت وهذا يكفى من وجهة النظر العملية. الفحم البيتومينى ينقسم إلى درجات طبقاً لطاقة التكوين لكل. نظراً لأن الفحم الدوبالى فقط (Humic coals) ذو أهمية صناعية، فإن تقسيمه سيتم وصفه فى الصفحات التالية.

تقسيم (Regnaults):

كان هذا أول تقسيم فى عام 1837 المبني على التحليل الكلى للفحم.

تقسيم (Regnault Gruner):

تم تطوير تقسيم (Regnault) فى عام 1874 بواسطة (Gruner) حيث أعطيت حدود رقمية للكربون والهيدروجين والمادة المتطايرة للفحم على الرتبة الذى تم تعريفه بواسطة (Regnault).

هذا التقسيم خاص بالفحم البيتومينى فقط والذي تم تقسيمه إلى خمسة درجات كما فى الجدول التالى:

جدول (12/1) تقسيم (Regnault - Gruner) للفحم البيتومينى:

رقم الدرجة	خواص الفحم	C%	H ₂ %	O ₂ %	نسبة H/O	المادة المتطايرة	طبيعة الكوك
1	الفرع الجاف، طويل للهب - غير مكوك	80-75	5.5-4.5	19.5-15	4-3	50-40	مسحوق أو ملتصق قليلاً
2	دهنى، طويل للهب	85-80	5.8-5	14.2-10	3-2	40-32	يتكوك ولكن بهشاشة
3	دهنى	89-84	5.5-5	11-5.5	2-1	32-26	يكوك مدمج إلى حد ما
4	دهنى قصير للهب	91-88	5.5-4.5	6.5-4.5	1	26-18	مكوك، مدمج جداً، لامع
5	فحم الانثراثيت - هزيل	93-90	4.4.5	5.5-3	1	18-10	مسحوق أو ملتصق قليلاً

لكونه غير مناسب للفحم الانجليزى، فإن نظام التقسيم هذا تم تطويره بواسطة (Brame) فى عام 1925 ليشمل أنواع أخرى من الفحم كذلك، من بين الفحم المتدنى،

يوجد الفحم الجاف ذو المحتوى العالى من الأكسجين ما بين اللجنيت وفحم البخار "الغير مكوك" طويل اللهب والذي يسمى الفحم اللجنيني والفحم البيتوميني (Lingo).

تقسيم بریم (Brame) هو الشكل المطور والممتد لتقسيم (Gruner) والذي يشمل كل الفحم وتم توضيحه فى الجدول التالى:

جدول (12/2) تقسيم (Brame) للفحم

رقم الدرجة	اسم الدرجة	C	H ₂	O ₂	مادة متطايرة
1	اللجنيت	80-75	5.5-4.8	20-12	47-35
2	بيتوميني Lingo	84-78	6-4.5	8-135	45-35
3	فحم بيتوميني طويل اللهب غير مكوك فحم البخار	86-82	6-5	12-6	40-30
4	طويل اللهب، مكوك جزئياً (فحم الغار)	86-82	5.5-4.5	9-5	40-30
5	قصير اللهب (فحم مكوك)	89-85	5.5-4.5	7.5-4	30-20
6	شبيه البيتوميني	92-89	5-4	4.5-2	20-13
7	شبيه الانثراثيت	93-91	4.5-3	5-3	13-8
8	الانثراثيت	92.5 <	4 >	3 >	8 >

تقسيم (Frazer):

طبقاً لنسبة الكربون المثبت إلى المادة المتطايرة، قام فريزر بتقسيم الفحم كالاتى

جدول (12/3) :

نوع الفحم	نسبة الكربون المثبت إلى المادة المتطايرة
الانثراثيت	12 - 100
شبيه الانثراثيت	8 - 12
شبيه البيتوميني	8-5
البيتوميني	1-5

ولكن تقسيم الفحم هذا لم ينجح بسبب التطابق التقريبي للدرجات.

تقسيم (Gruner - Bousquets):

هذا التقسيم هو تطوير لتقسيم (Gruner) السابق. فى هذا النظام فإن الفحم أعلا من رتبة اللجنيت تم تقسيمه إلى ستة درجات طبقاً للمحتوى من الكربون. تم عمل جدول الذى أظهر الخصائص الرئيسية للدرجات الستة للفحم بالنسبة للهيدروجين، الكربون المثبت، المادة المتطايرة، القيمة الحرارية، طبيعة المتبقي عند الكربنة وسلوك الفحم

عند الاشتعال. تم إعطاء مسميات للدرجات الست للفحم طبقاً لخاصية الاشتعال مثل "dru" ، "long flame" ، "Fat short flame" ، الخ ظواهر التقسيم موضح في الجدول التالي:

البيانات الآتية على أساس الجفاف والخلو من الرماد جدول (12/4) :

الدرجة	خاصية الفحم	C%	H %	كربون حر %	مادة متطايرة %	القيمة الحرارية كيلو كالورى/كجرام	طبقة الكوك
1	جاف، طويل اللهب غير مكوك	80-75	5.5-4.5	60-55	45-40	8500-8000	مسحوق أو ملتصق قليلاً
2	دهنى، طويل اللهب	85-80	8-5.5	68-60	40-32	8800-8500	مكوك ولكن هش
3	دهنى	89-84	505.5	74-68	32-26	9300-8800	مكوك، مدمج إلى حد ما
4	دهنى، قصير اللهب	91-88	5.5-4.5	82-74	26-18	9600-9300	مكوك، مدمج، لامع
5	شبه الانثراثيت فحم ضعيف	93-90	5-4.5	90-82	18-10	9600-9200	مسحوق أو ملتصق قليلاً
6	الانثراثيت	95-93	4-2	92-90	10-8	9200-9110	مسحوق غير ملتصق

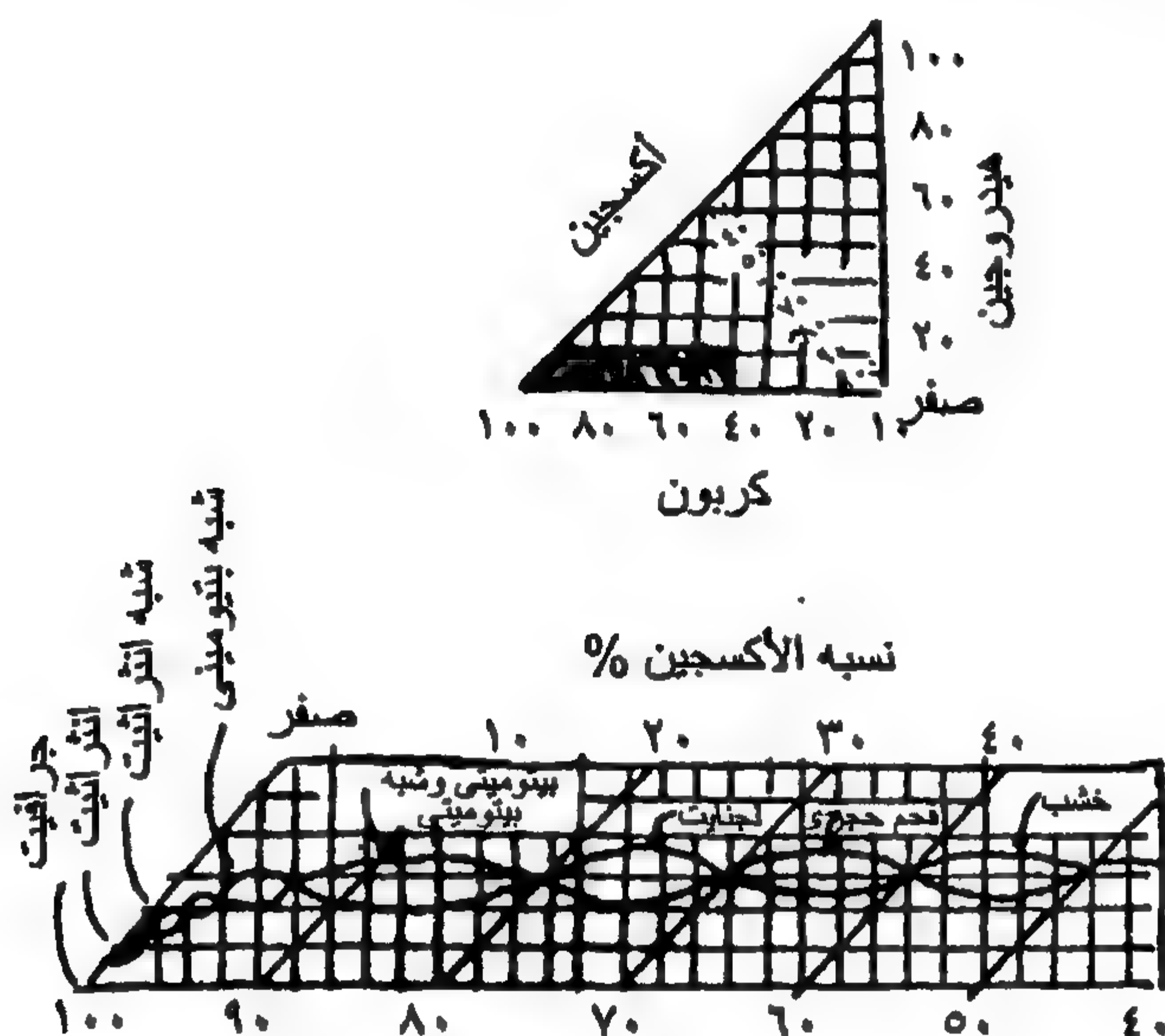
تقسيم (Grout and Ralston) :

في عام 1907 قام (Grout) بتوقيع التحليل الكلى لعدد كبير من أنواع الفحم على أساس الجفاف والخلو من الرماد وذلك على مخطط نو ثلاث محاور ووجد أن الفحم الدوبالى (Humic coals) يقع فى شريحة ضيقة بينما الفحم الشمعى الغنى بالهيدروجين يقع فوق الشريحة.

فى عام 1915 أكد (Ralston) ملاحظات (Grout). فقد وجد أن أنواع الفحم ذات المقادير المتساوية من المادة المتطايرة والقيمة الحرارية تقع على خطوط متساوية تقريباً ومائلة بزاوية نحو محاور H , C و O.

تقسيم (Ralson):

للفحم هو أكبر نظام متكامل الذي شمل نسبة الأكسجين والهيدروجين والكربون في مخطط مثلث. نسبة العناصر الحرة تم توقيعتها على محاور ثلاثية الاستقامة (Trilinear co-ordinates) كما هو موضح في الشكل رقم (20) والذي يوضح التغير في محتوى الأكسجين من الخشب إلى الانثراثيت.



شكل (20) تصنيف الفحم (Ralston)

تقسيم (Parr's):

تم هذا التقسيم على أساس حرارة الاحتراق (القيمة الحرارية) للفحم والتي تم توقيعتها مقابل نسبة المواد المتطايرة.

القيمة الحرارية للفحم (Calorific value) تعطى بالآتي :

$$\frac{S \times 5000 - \text{الوحدات الحرارية المبينة}}{(S \times 40/22 + A \times 1.8) - 1}$$

والمادة المتطايرة تعين بالآتي :

$$\frac{(S \times 0.4 + 0.08) - \text{المادة المتطايرة التي تم تعيينها}}{(S \times 40/22 + A \times 1.08) - 1}$$

حيث :

الفصل الثاني عشر كيمياء الوقود الحفري

A = الرماد ، S = الكبريت المحترق حيث التقدير بالأجزاء حدود المادة المتطايرة (%) والقيمة الحرارية (Bfu/lb) لمختلف أنواع الفحم طبقاً لتقسيم (Parr) موضح في الجدول الآتي :

جدول (12/5) تقسيم (Parr) للفحم

نوع الفحم	المادة المتطايرة %	القيمة الحرارية Btu/lb
الانثرايث	0.8	16500 – 15000
شبه الانثرايث	12 – 8	16500 – 15000
البيتوميني A	24 – 12	16500-15000
B	50-24	16500 – 15000
C	55-30	15000 – 14000
D	60-35	14000 – 12500
اللجنيت	60-35	12500-11000
الفحم الحجري	80-55	11000-9000
الفحم الشمعي	80 – 60	16500 – 15000

تقسيم (Styler) :

في عام 1900 قام ستيلر بعمل تقسيم مبني على التحليل العنصري للفحم. وقد لاحظ أنه في حالة توقيع المكونات العنصرية للفحم، الكربون والهيدروجين (على أساس الجفاف والخلو من المواد المعدنية) على مخطط، عندئذ يوجد علاقة قريبة ما بين المكونات والخواص. الخواص الهامة لمخطط ستيلر موضحة في الجدول التالي الذي يبين التقسيم المبسط للفحم.

جدول (12/6) تقسيم ستيلر المبسط للفحم

رتبة الفحم	الكربون %	الهيدروجين %	المادة المتطايرة %	القيمة الحرارية كجرام كالوري/كيلو	مؤشر الإنتاج
الانثرايث	< 93.3	3.9-3	10-5	8555	1
شبه الانثرايث	93.3-91.2	4.4-3.8	14-10	9722	1
شبه البيتوميني	-	5-4.4	20-14	8877	3.5
البيتوميني Mata	91.2-89	5.4-4.4	28-20	8722	9
Ortho	89-87	5.6-4.7	31-28	8611	9
Para	87-44.4	5.7-4.9	36-31	8333	6
اللجنيت	> 75%	5.7-5	59 – 49	6500	1

تقسيم الهيئة الدولية للفحم: National coal board (NCB)

تقسيم الهيئة الدولية للفحم مبنى على عاملين وهما:

1. نسبة المواد المتطايرة على أساس الخلو من المواد المعدنية والجفاف.

2. قوة التكوين للفحم النظيف (المحتوى على أقل من 10% رماد)

كما هو موضح في نوع كوك (Gray - king) طبقاً للمحتوى من المادة المتطايرة في الفحم، فقد تم التقسيم إلى أربع أقسام وهي جدول (12/7)

نوع الفحم	المادة المتطايرة %
الانثرايت	9.1 >
فحم البخار منخفض التطاير	19.5 - 9.1
الفحم متوسط التطاير	32 - 19.5
الفحم عالي التطاير	32 < %

كل من الدرجات الأربع تعم تقسيمه طبقاً لخواص التكوين للفحم التي تم تعيينها بواسطة اختبار (Gray - king coke type) هذا الاختبار تم عمله لإيجاد خاصية التكوين للفحم، في هذا الاختبار يتم تسخين 20 جرام من الفحم في أنبوب من السليكا عند معدل قياسى إلى 600°م. بعد التبريد، فإن الكوك المتبقى يتم مقارنته مع الكوك القياسى المرقم من A إلى G.

هذا التسلسل يتراوح ما بين الفحم الغير مكوك إلى على التكوين. إذا كان المتبقى في شكل مسحوق، فإنه يقسم إلى A , B كذلك غير مكوك C , D هي أنواع فحم ضعيفة التكوين بينما E , F , G هي أنواع متوسطة التكوين. في الواقع هذه الأنواع من الفحم سوف تعطى كوك صلب وقوى ولكنه غير منتفخ كالتقسيم من النوع G. الفحم قوى التكوين ينتفخ ويتم تقسيمه G1, G2, G3 , G10.. الأرقام 1, 2, 3.. الخ تبين عدد الجرامات من الكربون الخامل الذى يلزم خلطه في 20 جرام من الفحم لإعطاء صفر انتفاخ عند التسخين.

في نظام التقسيم هذا تم تقدير الفحم طبقاً لرقم الكوك (Coal Rank number) (CRN) والذى يتراوح من 100 إلى 900+ مع قيم متوسطة كما هو مبين في الجدول التالى. الفحم حيث قيمة (CRN) منخفضة تكون رتبته مرتفعة وذلك حيث القيم مرتفعة يكون فحم ذو رتبة منخفضة. مع زيادة رتبة الفحم ينخفض المحتوى من المواد المتطايرة. فحم الانثرايت هو الأعلى رتبة.

جدول (12/8) تقسيم الهيئة الدولية للفحم (NBC)

الوصف	Gray-king coke type	المادة المتطايرة %	أرقام رتبة الفحم (CRN)		
			دون النوع	النوع	النوع الرئيسي
6	5	4	3	2	1
	A	9.1 >	-	-	100
	A	6.1 >	-	101	-
انثر اثيت	A	9 - 6.1	-	102	-
فحم بخار منخفض التطاير	A إلى G8	13.5-9.1	-	-	200
	A إلى C	19.5-9.1	-	201	
فحم بخار جاف	A إلى B	11.5-9.1	(a) 201		
	B إلى C	13.5-11.6	(b) 201		
	B إلى G	15-13.6	-	202	
فحم بخار التكويك	E إلى G4	17-15.1	-	203	
	G1 إلى G8	19.5-17.1	-	304	
فحم متوسط التطاير	A إلى G4	32 - 19.6	-	-	300
فحم التكويك الممتاز		32-19.6	-	301	
	G4 <	27.5-19.6	(a) 301		
		32 - 27.6	(b) 301		
فحم كوكي متوسط	G إلى G3	32-19.6		302	
ما بين فحم كوكي ضعيف إلى فحم غير كوكي	A إلى F	32-19.6		303	
فحم عالي التطاير	A إلى G9	32 <	-	900	400
فحم كوكي عالي وقوى		36 - 32.1	-	401	
	G9 <	36 <	-	402	
		32 <	-	-	500
فحم قوى الكوكي	G5 إلى G4	36-32.1	-	501	
	G5 إلى G4	36 <	-	502	
		32 <	-	-	600
فحم كوكي متوسط	G1 إلى G4	36-32.1	-	601	

		36 <	-	602	
		32 <	-	-	700
ضعيف الكوكي	E إلى G	32 <	-	701	
		36-21.1	-	702	
		32 <	-	-	800
ضعيف الكوكي جداً	C إلى D	36-32.1	-	801	
		36 <	-	802	
		32 <	-	-	900
غير كوكي	A إلى B	36-32.1	-	901	
		32 <	-	902	

Cke coal = فحم لازن، أو فحم كوكي (الذي يتحول إلى الكوك إذا سخن بمعزل عن الهواء).

التقسيم طبقاً لـ : (ASTM)

القسم الذي يحتوى على أقل من 31% مادة متطايرة على أساس الخلو من المواد المعدنية يصنف فقط على أساس الكربون المثبت أى 100%. وينقسم إلى خمس مجموعات أى < 98% كربون مثبت، من 92-98% كربون مثبت، 78-86% كربون مثبت، 69 - 78% كربون مثبت. الثلاثة الأول من هذه المجموعات تسمى الانثراثيت (Anthrathites) والاثنان الآخران يسمى كل منهما الفحم البيتومينى باقى الفحم البيتومينى والفحم دون البيتومينى وفحم اللجنيت يتم تصنيفها إلى مجموعات تتحدد بالقيمة الحرارية للفحم المحتوى على طبقة الرطوبة الطبيعية (أى الفحم عند استخراجها من المنجم ولكن خالى من أى رطوبة على سطح الكتلة).

التقسيم يشمل ثلاث مجموعات من الفحم البيتومينى بقيمة حرارية رطبة أقل من 1300 إلى أقل من 8300 وحدة حرارية انجليزية على الرطل، مجموعتان من فحم اللجنيت بقيمة حرارية رطبة أقل من 8300 وحدة حرارية انجليزية على الرطل. هذا التقسيم يفاضل بين اللجنيت المدمج والغير مدمج وبين خواص التأثير الجوى (التجوية) بين الفحم البيتومينى وفحم اللجنيت.

الفصل الثالث عشر

كربنة الفحم وتصنيع الكوك واستعادة المنتجات الجانبية

13

1- الكربنة : Carbonisation

تسخين الفحم بمعزل عن الهواء لإنتاج الكوك يسمى كربنة الفحم أو التقطير الإتلافي (Destructive Distillation). الغرض الرئيسي منه هو لإنتاج الكوك بينما المنتج المصاحب يسمى غاز فرن الكوك (Coke oven gas)، الذي منه يتم فصل العديد من المنتجات السائلة مثل القار (Tar)، والبنزول (Benzol)، النفثالين (Naphthalene)، الفينول، الأنثراسين.. الخ.

2- أنواع الكربنة :

يوجد أساساً نوعين من الكربنة طبقاً لدرجة حرارة التسخين للفحم في معزل عن الهواء- وهما الكربنة عند درجة الحرارة المنخفضة والكربنة عند درجة الحرارة المرتفعة ظواهرهما البارزة موضحة في الجدول الآتي :

جدول (13/1) الظواهر الرئيسية لكربنة الفحم عند درجات الحرارة المنخفضة والمرتفعة

الكربنة عند درجة الحرارة المنخفضة	الكربنة عند درجة الحرارة المرتفعة
أ- تتم عند درجة حرارة 700°م	أ- تتم بعد 1000°م
ب- تنتج الفحم المكربن (Semi-coke) الذي يستخدم كوقود منزلي غير منتج للدخان. وأحياناً يستخدم في الغلاية لتجنب الدخان كذلك	ب- لإنتاج الكوك الميتاليرجي للاستخدام في الفرن العالي وأفران صهر المعادن في المسبوكات.
ج- إنتاج غاز فرن الكوك قليل وهو حوالي (150- 160 Nm ³ gas/ton) من الفحم الجاف. إنخفاض إنتاج الغاز يرجع إلى انخفاض إزالة المواد المتطايرة للفحم وانخفاض التكسير للهيدروكربونات عند درجة حرارة الكربنة المنخفضة.	ج- زيادة في إنتاج غاز فرن الكوك بسبب زيادة التكسير للهيدروكربونات (أساساً الميثان في غاز فرن الكوك) عند درجة الحرارة العالية. لإنتاج حوالي (270-300 Nm ³ /ton) للفحم الجاف.
د- إنتاج عالي من القار، حيث يصل إلى	د- إنتاج القار أقل. حيث يصل إلى 3%

من شحنة الفحم الجاف.	10% للفحم الجاف.
هـ- زيادة إنتاج الأمونيا (10-15 gm/Nm ³) من غاز فرن الكوك	هـ- إنتاج منخفض للأمونيا.
القيمة الحرارية لغاز فرن الكوك أقل. وهي حوالى 4200-4400 كيلو كالورى/Nm ³ بسبب قلة نسبة الهيدروكربونات نتيجة تكسيرها عند درجة حرارة الكربنة العالية.	زيادة القيمة الحرارية لغاز فرن الكوك بسبب زيادة نسبة غاز الميثان والهيدروكربونات الغير مشبعة فيه. القيمة الحرارية هي حوالى 6000-6500 كيلو كالورى/Nm ³
القار المنتج به منتجات حلقة أروماتية أعلا (وهذا يرجع إلى تفاعل التيلر للمركبات ذات التسلسل المستقيم والذي يتم عند درجة الحرارة المرتفعة.	القار المنتج ذو طبيعة اليفاتية. فهو يحتوى على كمية أقل من المركبات الحلقية الأروماتية مثل البنزين، تولوين، نفتالين، الانثراين.. الخ ولكن للمحتوى من حامض القار أعلا
تفريغ الكوك أسهل حيث ينكمش أخيراً إلى حد كبير بسبب ارتفاع درجة حرارة الكربنة.	بعد الكربنة، تفريغ الكوك بشكل صعبة نظراً لأنه ينتفخ كثيراً ولكنه لا ينكمش كثيراً عند نهاية التكويد بسبب انخفاض درجة حرارة التكويد.
للكربون الحر فى القار يكون أكثر (بسبب زيادة شدة التكسير للهيدروكربون عند درجة الحرارة العالية. فهو حوالى 15-20% من القار. زيادة الكربون فى القار يعيق الحركة الهيدروليكية وخطوط مواسير تدفق القار.	للكربون الحر فى القار (الناتج من تكسير الهيدروكربونات) يكون قليلاً. فهو حوالى 5-10% من القار. ذلك بسبب عدم شدة التكسير (HC → H + C) عند درجة الحرارة المنخفضة.
الكوك المنتج يكون أكثر قوة (أى مؤشرات التفتت، والبرى يكون أكثر)، أصغر فى الحجم، أقل فى النشاط (بسبب قلة المسامية) بسبب زيادة كمية انكماش الكوك عند درجة الحرارة المرتفعة.	الكوك الناتج يكون أضعف (بسبب قلة الانكماش) زيادة الحجم وزيادة النشاط (بسبب زيادة المسامية)
المادة المتطايرة فى الكوك أقل (1-2%) لذلك، فإن درجة حرارة الحرق تكون أعلا. درجة حرارة الحرق لهذا الكوك تصل على 605 م.	محتوى الكوك من المادة المتطايرة يكون أكثر (5-7%) لذلك، يسهل حرقه بسبب انخفاض درجة حرارة الحرق للكوك المحتوى على نسبة كبيرة من المادة المتطايرة. درجة الحرق هي حوالى 425 م.

كربنة الفحم وتصنيع الكوك واستعادة المنتجات الجانبية

المحتوى من الهيدروجين في غاز فرن الكوك يكون أقل (35-40%). لذلك فإن الفرق في القيمة الحرارية الكلية والصلابية يكون أقل	محتوى غاز فرن الكوك من الهيدروجين يكون أكثر (55-60%). وهو مفيد في ربط مصنع إنتاج السماد النيتروجيني مع مصنع الصلب حيث يحصل على الهيدروجين (الصناعة الأمونيا) من غاز فرن الكوك وذلك من خلال التبريد الشديد:
إنتاج الكوك يكون زائداً، فهو يصل إلى 77% من الفحم	إنتاج الكوك أقل حيث يصل إلى 70% من الفحم الجاف.

التغيرات الطبيعية والكيميائية أثناء الكربنة : جدول (13/2)

درجة الحرارة °م	التأثير	طبيعة المنتجات		
		المادة الصلبة المتبقية	الفار والزيت	الغاز
300	درجة حرارة التحلل الأولية	الفحم	لا شيء	بعض من CO_2 ، H_2O ، CO
320	الظهور القليل لزيت الفحم	الفحم	زيت خفيف ملون، رقيق	بعض من CH_4 + الغير مشبع
360	تساعد ملاحظ للكربون الكثيف، الزيوت والغازات الهيدروكربونية، بقايا الفحم تبدأ في الليونة	ليونة جزئية	زيت غامق، أحمر أو بني	زيادة CH_4 ، زيادة البارافينات، بعض من H_2
460	انخفاض إنتاج الزيت والفار الكتلة اللدنة الممتدة تتجمد إلى شبه الكوك	شبه الكوك الصلب مع أقصى بناء فقاعة وضعف جدران الخلية	تقريباً زيت لزج أو قار	
600	توقف الزيت والغاز، بداية انكماش شبه الكوك الصلب	يكون شبه الكوك أكثر صلابة وينكمش، اللون مازال أسود	لا ينبعث	انخفاض إنتاج الهيدروكربونات، الماء، CO
1050-900	استمرار الانكماش والصلابة للكوك، تغير البناء مع بداية تكون شبكة الجرافيت	صلب، مظهر فضي رمادي	لا ينبعث	الغازات، أساساً CH_4 ، H_2 ، CO

لذلك فإن آلية الكربنة يمكن تلخيص حدوثها في ثلاث مراحل:

المرحلة الأولى:

في هذه المرحلة يحدث التحلل الأولي للفحم عند 700°م حيث تكون المنتجات مثل H_2O , CO_2 , H_2S للكيمياويات (Phenolics, Olefins, parrafins, Aromatics) المركبات المحتوية على النيتروجين..الخ.

المرحلة الثانية:

التفاعل الحراري الثاني، بجانب المنتجات المنبعثة في المرحلة الأولى التي تمر خلال الكوك الساخن، خلال حوائط الفرن الساخنة وخلال الفراغ عالي السخونة في الفرن فإنه تنتج عمليات تخليق وتحلل. يتصاعد H_2 وتكون المواد الأروماتية والميثان عند 700°م. تحلل المركبات المعقدة المحتوية على النيتروجين منتجة N_2 , HCN , NH_3 , Pyridine.

المرحلة الثالثة:

استمرار إزالة الهيدروجين من المتبقى في الفرن منتجا الكوك الصلب.

الإنتاج التجاري للكوك منخفض درجة الحرارة يتم بالآتي:

- الكربنة في طبقات رقيقة في معوجات عمودية بالتسخين الخارجي - طريقة (coalite or parker).

- التسخين الداخلي بالحرارة من منتجات الحرق لجزء من الغاز المنتج من عملية (Rexo).

- الكربنة في معوجات راسية بالغاز المستمر.

إنتاج الفحم الميتاليرجي: (بالكربنة عند درجة الحرارة العالية):

يستخدم أساساً نوعين من الأفران لإنتاج الكوك الميتاليرجي وهما:

- فرن الكوك (فرن خلية النحل)

- أفران الكوك للمنتجات الجانبية.

- أفران الفقد الحراري.

- أفران التجديد (Regenerative Ovens).

الكربنة عند درجة الحرارة المنخفضة :

الكربنة عند درجة الحرارة المنخفضة تتم أساساً لإنتاج فحم الكوك الغير منتج للدخان والذي يستخدم في الأغراض المنزلية.

الانتقال الحرارى خلال شحنة الفحم ضعيف جداً عند الكربنة فى درجة الحرارة المنخفضة والذى يتم التغلب عليه فى محطات الكربنة الحديثة باستخدام إما المعدن بالتسخين الخارجى أو المعوجات الحرارية ذات العرض الضيق أو المعوجات ذات التسخين الداخلى الدوارة أو الثابتة أو الجمع بين الاثنين.

كلاً من الفحم والفحم المكرين (Semi-coke) لهم توصل حرارى ضعيف. فى الطبقة الثابتة للتسخين الخارجى للفحم يلزم التدرج فى درجة الحرارة العالية للحصول على الكربنة فى وقت معقول والذى يؤثر على الناتج من خلال الكربنة الزائدة للطبقات السطحية. لذلك، فإنه تم استخدام العديد من الطرق الأخرى للتغلب على هذه الصعوبة. يتم زيادة معدل الانتقال الحرارى فى هذه الطرق باستخدام واحد أو أكثر من الخطوات الآتية:

1. التسخين المباشر للشحنة بالغازات الساخنة.

2. تحريك الشحنة بالسقوط العمودى.

3. تدوير المكرين.

4. استخدام تقنية طبقة التميؤ (Fluidized Bed).

المنتجات المختلفة للكربنة المنخفضة للفحم هي:

الفحم المكرين (Semicoke)، القار منخفض درجة الحرارة، سائل (Liquor)، خام الكحول والغاز عند درجة الحرارة المنخفضة. نوعية وإنتاجية تلك المنتجات تتوقف على العملية والفحم المستخدم. مصانع كربنة الفحم عند درجات الحرارة المنخفضة فى العادة تستخدم الفحم من الرتبة المتدنية وفحم اللجنيت والذى يؤدي إلى تكون دخان زائد أثناء الحرق ولكن الفحم المكرين الناتج يكون وقوداً نظيفاً. بعض المنتجات على أساس الجفاف عند 600°م من طريقة (Gray – king assay) هي:

الفحم المكرين 75-80%، القار 9-12%، سائل 5-7%، وغاز 100-120 (Nm³/ton). فى المصانع التجارية تكون إنتاجية الفحم المكرين والقار أقل وإنتاجية الغاز أعلا. استعادة الكحول الخام تكون بنسبة 0.5 – 1%.

الفحم المكرين به مادة متطايرة من 6-12%، وهو عالى النشاط، ويمكن حرقه بسهولة إلى لهب بدون دخان وهو وقود منزلى مثالى.

الفحم المكرين المنتج بواسطة كربنة الفحم عند درجة الحرارة المنخفضة فى الطبقة المميعة (Fluidized bed) يتحول إلى قوالب طوب مناسبة للاستخدام المنزلى.

استخدامات أخرى للفحم المكرين أو (Char) هي:

إنتاج الحديد في الأفران القائمة منخفضة الارتفاع (Low Shaft)، التغويز إلى غاز الوقود (Fuel gas) أو الغاز المخلق للاستخدام في الصناعات الكيميائية وصناعة الأسمدة، تحضير خليط فرن الكوك وكوقود صناعي.

جدول (13/3) خواص الوقود المنزلي الصلب الغير منتج للدخان المصنع بطريقة

جدول (13/3) الكربنة عند درجة الحرارة المنخفضة للفحم

الخواص	درجة أولى	درجة ثانية	درجة ثالثة
المادة المتطايرة 5%			
أدنى	6	6	6
أقصى	12	12	12
الرطوبة %			
أقصى	6	6	6
إجمالي المواد الخاملة (رماد + رطوبة) %	حتى 30	40.1-30.1	50-40.1
القيمة الحرارية، كيلو كالورى/كجرام	< 5510	5500-4510	4500-3500

في حالة الوقود المصنع من فحم اللجنيت، فإنه يمكن قبول المواد المتطايرة لا تزيد عن 15%، والرطوبة لا تزيد عن 15%.

القار المنتج عند درجة الحرارة المنخفضة يسمى القار الأولي (Primary Tar) حيث أن التعاقب بتفاعلات التكسير الثانية يكون صغيراً بسبب ظروف درجة الحرارة المنخفضة نسبياً. وهو خليط معقد جداً من الفينولات العالية، الهيدروكربونات الأروماتية المستبدلة، والعديد من المركبات النيتروجينية والمؤكسدة للفحم والهيدروجين.. الخ. العديد من مستحضرات المبيدات للحشرات يتم تصنيعه من هذا القار. يمكن إنتاج كيماويات ووقود سائل منه.

الكحول الخام (Crude spirit) يقابل البنزين الخام ذو الخصائص المانعة للخبث (Benzol) من الكربنة عند درجة الحرارة العالية، ولكن يحتوى نسب أكبر من (Olefins , Naphthenes, Paraffins). يمكن إنتاج وقود المحركات من خام الكحول (Crude spirit).

الخواص التقليدية للغاز المنتج بالكربنة للفحم عند درجة الحرارة المنخفضة هي: الجاذبية النوعية نسبة إلى الهواء 0.6، القيمة الحرارية 6500 كيلو كالورى/ Nm^3 ، المكونات % هي $CO_2 = 4$ ، $CnHm = 4$ ، $CO = 7$ ، $H_2 = 33$ ، $CnH_{2n+2} = 45$ ، $N_2 = 7$. وهو غنى بالهيدروكربونات وفقير في الهيدروجين مقارنة بالغاز المنتج

كربنة الفحم وتصنيع الكوك واستعادة المنتجات الجانبية

بطريقة كربنة الفحم عند درجة الحرارة المرتفعة. إنتاجيته أقل ولكن قيمته الحرارية أعلا.

مثال للمعوجة الرأسية لصناعة الكربنة للفحم عند درجة الحرارة المنخفضة الأبعاد:

الطول = 1.98 متر

الارتفاع = 6.4 متر

العرض = 178 ملليمتر عند القمة، 279 ملليمتر عند القاع

الإنتاجية من كربنة الفحم عند 500-700 م هي:

كوك لين = 70% من الفحم

غاز = 85 - 140 متر مكعب / طن وله قيمة حرارية

6200 كيلو كالورى / Nm^3

القار = 45 - 90 لتر / طن من الفحم

البنزول (Benzol) أو الزيت الخفيف = 5-10 لتر / طن للفحم

الغاز يمكن استخدامه فى مختلف الأغراض وفى صناعة الكيماويات، وأساساً الفينولات (Phenols).

الكربنة عند درجة الحرارة المرتفعة:

High temp carbonization (HTC):

تستخدم الكربنة عند درجات الحرارة العالية فى صناعة الكوك الميثاليرجى. يوجد نوعين من أفران الكوك للكربنة عند درجة الحرارة المرتفعة وهما: أفران: (فرن خلية النحل (Beehive oven) ، (By Product oven)

فرن خلية النحل : (Beehive oven)

يصنع فرن خلية النحل من الطوب الحرارى وله سقف فى شكل قوس يشبه خلية النحل. توجد فتحة دائرية عند القمة لدخول شحنة الفحم ثم لصرف الغاز العادم خارج الفرن. يوجد باب جانبي الذى من خلاله يتم تفريغ شحنة الكوك بعد التكويك.

أبعاد فرن خلية النحل هى تقريباً:

الارتفاع = 2 متر، قطر القاعدة 3.5 متر، الطاقة = 5.7 طن من الفحم يتم الإمداد

بحرارة الكربنة بحرق المادة المتطايرة للفحم وجزئياً بواسطة الفحم نفسه. الغازات

المنتجة تحرق بالهواء المسحوب خلال فتحة عند قمة باب مغلق. تتقدم الكربنة من القمة إلى قاع شحنة الفحم. عند نهاية الكربنة، يتم فتح الباب ثم تبريد الكوك (Quenched) بالماء ثم تفريغه يدوياً أو آلياً.

مميزات وعيوب صناعة الكوك بواسطة فرن خلية النحل:

العيوب :

- عدم استعادة المنتجات الجانبية.
- انخفاض إنتاجية الكوك والذي يرجع على الاحتراق الجزئي للفحم.
- الخلط من نوعيات متدنية من الفحم لا يمكن من إنتاج كوك جيد.
- عدم المرونة في التشغيل.
- إنتاجية الكوك هي فقط 60% مقارنة بـ 75% لفرن المنتج الجانبي.
- طول زمن التكوين أي 2-3 يوم لإتمام التكوين.

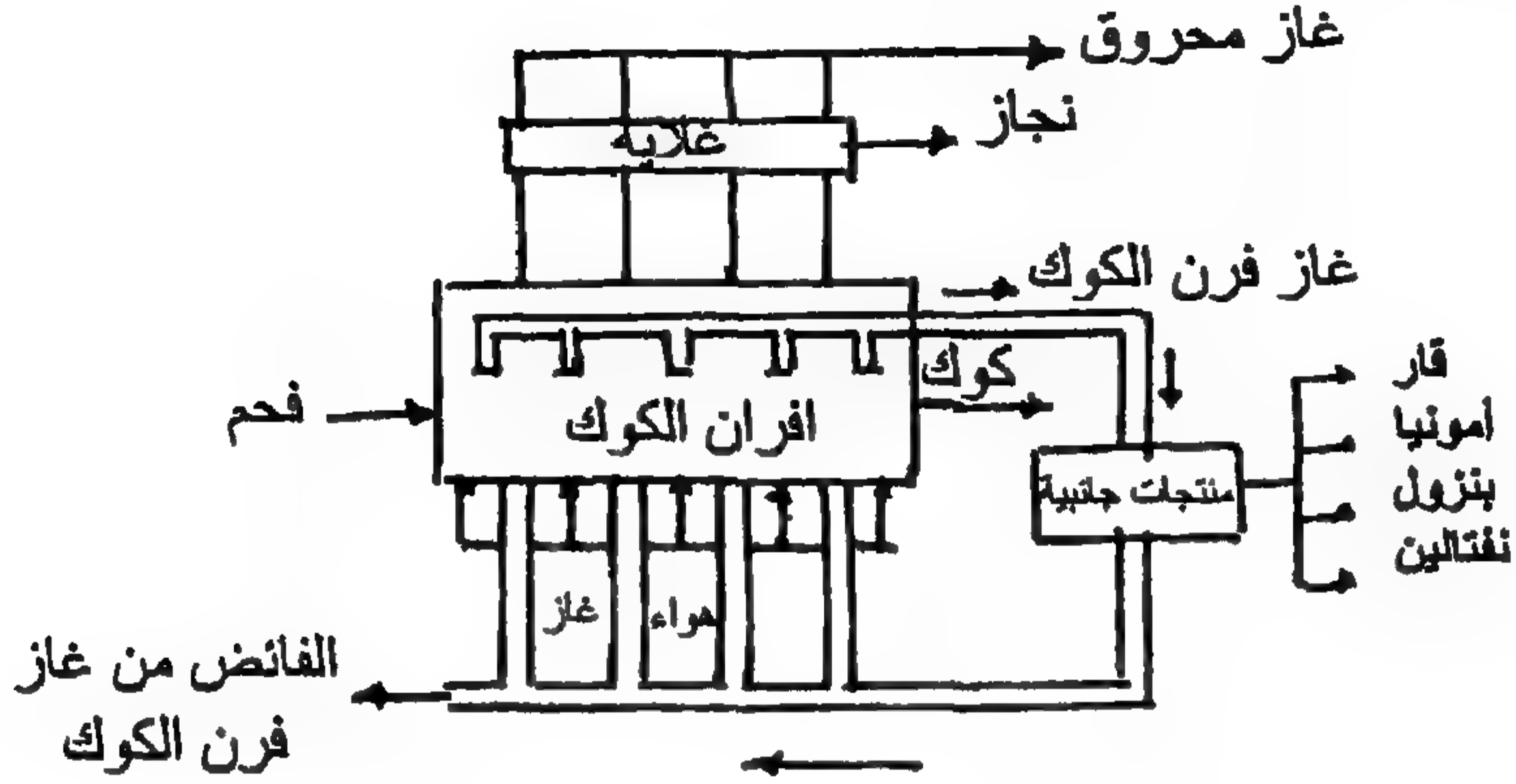
المميزات :

- قوة الكوك وتكثله والنشاط الجيد.
- انخفاض التكاليف الرأسمالية والتكاليف الجارية.
- يمكن إيقافه بدون أي تلف للحراري على خلاف فرن المنتجات الجانبية.
- إنتاج الكوك الصلب للسبائك المعدنية.
- سهولة الإنشاء.
- ليست هناك حاجة لوقود زائد للتسخين كما هو الحال في فرن المنتج الجانبي.
- طريقة صناعة الكوك هذه تم إلغاؤها رغم استخدامها في بعض البلدان إلى حد ما.

أفران الكوك - المنتج الجانبي: (By product coke Ovens)

تتكون هذه الأفران من غرفة مستطيلة من الطوب الحراري بطول 15 متر، وارتفاع 5 أمتار وعرض 0.4 متر مع أبواب متحركة عند الجانبين لإمكان دفع الكوك الساخن إلى الخارج بواسطة الضغط الحركي (Ram). عرض أجناب تفريغ الكوك يزيد قليلاً (3-4 سم عن جانب الدافعة). ينظم عدد كبير من الأفران حيث غازات التسخين العادمة تكون بينها، ومنظمة في شكل بطارية مع المسترجع (Regenerator)

للتبادل الحرارى بين الغازات العادمة الساخنة وهواء الاحتراق، موضوعاً إلى أسفل.
شكل (رقم 20) لفرن الكوك بالحرارة العادمة.

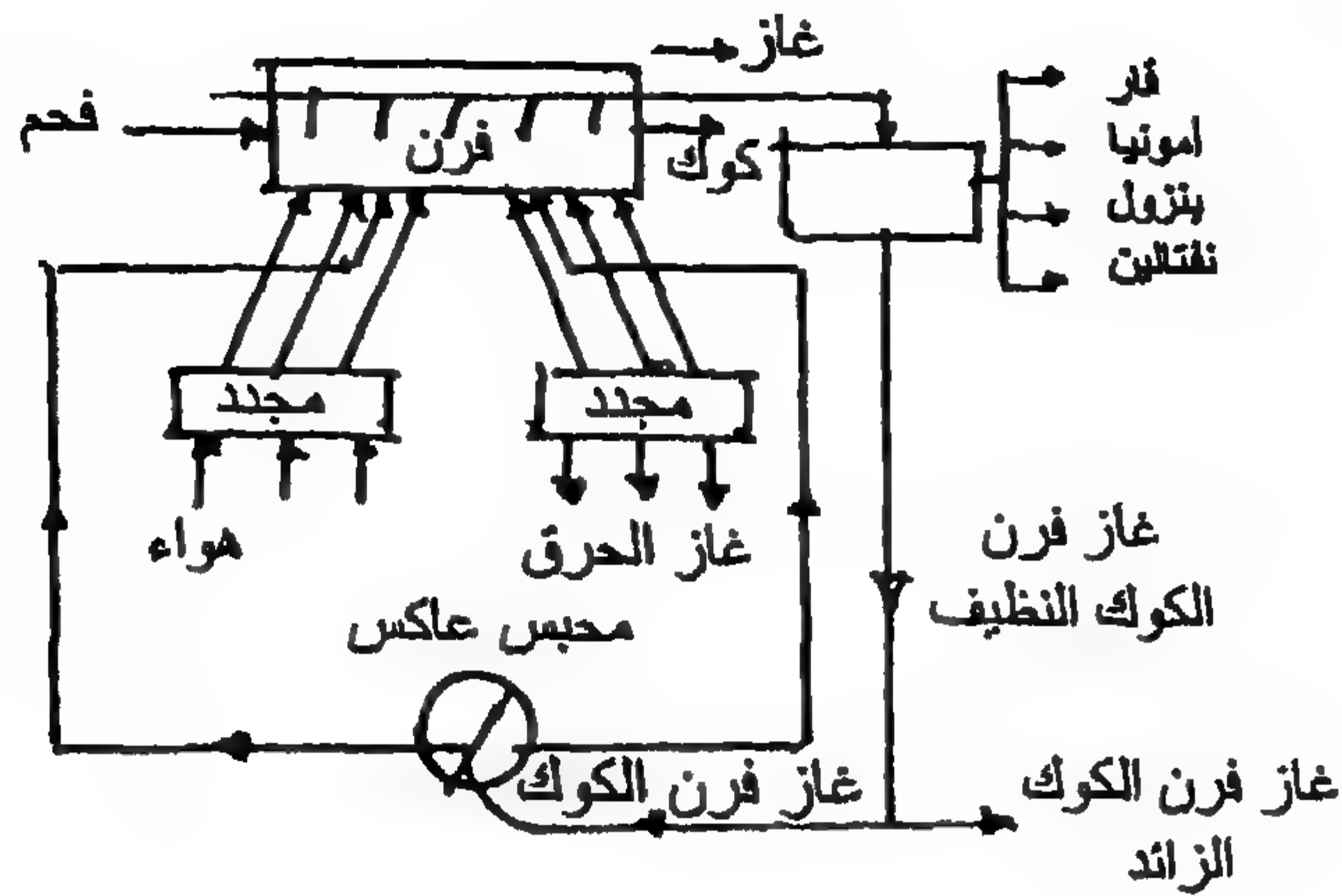


شكل (21) نوع الفقد الحرارة لفرن الكوك

عادة يتم إدخال فحم التكوين من خلال العديد من ثقوب التغذية العلوية. كل زوج من الأفراد المفصولين بواسطة نظام مداخل عمودية يمكن تسخينهما بواسطة غاز الإنتاج (Producer gas)، غاز فرن الكوك، أو غاز الفرن العالى. يتم التسخين المسبق لهواء الحرق فى مسترجعات (Regenerators). فى حالة استخدام غاز الفرن العالى أو غاز الإنتاج للتسخين فإنه يمكن تسخينه المسبق ولكن غاز فرن الكوك لا يتم تسخينه المسبق ذلك لأن الهيدروكربونات (أساساً الميثان) الموجود يحدث له تكسير $HC \rightarrow H+C$ بما ينتج عنه ترسيب سناج الفحم على حوائط المسترجع بما يقلل من طاقة الانتقال الحرارى. كذلك فإن سناج الفحم يمكن أن يسبب حدوث انسداد فى المواقد ذات القطر الصغير فى غرف التسخين.

درجة حرارة تصريف الغازات فى غرفة التسخين تظل عند حوالى 1200 إلى 1300°م. زمن الكربنة لشحنة الفحم بمقدار 22 طن يختلف ما بين 16 إلى 18 ساعة طبقاً لعرض الفرن.

حوائط الفرن تكون من طوب السيليكا، حيث المقاومة العالية لدرجة الحرارة المرتفعة تحقق زيادة عمر الخدمة ويمكن الجدران من أن تكون رقيقة لتحقيق ارتفاع الانتقال الحرارى خلالها.



شكل (رقم 22) فرن الكوك المجدد

يتم تحميل وتفريغ الأفران بطريقة خاصة وذلك للمحافظة على استمرار تجانس درجة الحرارة على كل حوائط الفرن لتجنب تلف البطارية. يتم كذلك المحافظة على درجة الحرارة الثابتة وذلك بعكس تدفق غازات الاحتراق خلال المداخل والمسترجعات كل 30 دقيقة. نهايات الفرن يتم لحامها بواسطة الأبواب المبطنه بالطوب - الثقيل.

خلال التكويد، يتم سحب الغاز والقار خلال ماسورة الصعود والمرور إلى خط التجميع الرئيسى للغاز والذي يسمى الخط الرئيسى الهيدروليكى. عند الكربنة الكاملة للكوك فإنه يتم دفعه بواسطة آلية دفع الانضغاط إلى خارج الفرن ثم إلى عربة التبريد والتبريد بالماء. البديل بالتبريد الجاف باستخدام غازات التدوير الخاملة ($CO + N_2$) والتي تنقل الحرارة إلى الخلايا التي تعمل بالحرارة العادمة بما يحقق أكبر قدر من الحرارة ولكن مشكلة التآكل تكون حادة.

خلال الكربنة ينتفخ الفحم أولاً ولكنه ينكمش مع ارتفاع درجة الحرارة. هذا يضع بعض الضغط على الحوائط والفرن لا يتم دفعه حتى انكماش الكوك بعيداً عن الحوائط. لذلك فإن خلط شحنة الكوك يتم للحد من الانتفاخ.

أفران الفقد الحرارى وأفران الاسترجاع هما متشابهان فى العمل ولكنهما يختلفان فقط فى نسبة غاز أفران الكوك المتاحة للاستخدام الخارجى. فى نوع الفقد الحرارى يتم توليد البخار بالغاز العادم الساخن بنقل حرارته إلى غلاية الحرارة العادمة بينما فى أفران الاسترجاع، يتم تسخين المسبق لهواء الاحتراق والذي يتم تسخينه بواسطة الغازات العادمة الساخنة. أفران الاسترجاع، تتطلب غاز أقل كثيراً لتسخين الفرن مقارنة بأفران الفقد الحرارى.

استعادة المنتجات لجانبية: (By Products Recovery)

يتم تعريض غاز فرن الكوك إلى المعالجات الآتية لاستعادة المنتجات الجانبية قبل استخدامه كوقود غازي.

- أ- تبريد الغاز لتكثيف القار والسوائل النشادرية.
 - ب- الفصل الأليكتروستاتيكي للقار المتبقي.
 - ج- استعادة الأمونيا في شكل كبريتات الأمونيوم بالتفاعل مع حامض الكبرتيك.
 - د- غسيل الغاز بالزيت لاستعادة النفطالين والبنزول.
 - هـ- إزالة الكبريت من الغاز بواسطة ايروكسيد الحديد الرطب.
 - و- توزيع غاز الوقود لأفران المستهلكين.
- المنتجات العادية عند تكويك الفحم في درجة الحرارة المرتفعة في فرن المنتج الجانبي:

المنتجات	% بالوزن
كوك	75
غاز	15
قار	3
بنزول	1
أمونيا	1
بخار ماء	5
	<hr/> 100

عملية تصنيع الكوك في أفران الكوك الملتصقة بمصنع الصلب:

أفران المنتج الجانبي للكوك الحديثة يتم تصميمها لإنتاج الكوك وذلك لاستعادة منتجات الكربنة. الأفران تكون ضيقة ومستطيلة المقطع. وهذه يتم تسخينها من كلا الجانبين خلال مداخن رأسية. الحوائط تصنع من طوب السيليكا والحرارة الضرورية يتم إنتاجها بحرق الغازات داخل غرفة المدخنة الضيقة ما بين الحائطين. الأفران يتم تنظيمها في صف لتكوين بطارية من أفران الكوك.

الأبعاد العادية لأفران الكوك.

أ- الطول : 13 - 15 متر

ب- الارتفاع : 4.5 - 5 أمتار (ارتفاع 7 أمتار يستخدم كذلك)

ج- العرض : - المتوسط - 400 مليمتر (وقد يصل على 600 مليمتر)

جانب الكوك - 425 مليمتراً

جانب الضاغط الحركى (Ram) 375 مليمتراً

يتم إدخال خليط الفحم إلى غرف فرن الكوك من القمة بواسطة عربة الشحن مع التسوية باستمرار. فتحات الدخول يتم قفلها بعد تمام عملية الشحن. تتقدم الكربنة لمتوسط عدد ساعات التكوين من 15 - 18 ساعة. بعد نهاية التكوين يتم فتح الأبواب على كلا جانبي فرن التكوين حيث يتم دفع الكوك الأحمر الساخن بواسطة الضاغط الحركى (ذراع الدفع) إلى عربة التبريد. يكون حائط فرن الكوك مستدق من جانب الدافع. جانب فرن الكوك حيث تعمل آلة الدفع يعرف بجانب الضغط الحركى (Ram) أو جانب الدافع والجانب الآخر يعرف بجانب الكوك. عربة التبريد تستقبل فحم الكوك الأحمر الساخن من هذا الجانب للتبريد. الكوك الأحمر الساخن يتم تبريده بكمية ضخمة من المياه ويصبح جاهزاً للاستخدام بعد الطحن والغربلة.

الوقود الغازى المستخدم عموماً لتسخين أفران الكوك هو غاز أفران الكوك، غاز الفرن العالى، غاز الإنتاج. الغازان الأخران فقط هما اللذان يتم تسخينهما المسبق مع الهواء. غاز فرن الكوك لا يتم تسخينه مسبقاً ولكن يتم حرقه فى الهواء الذى سبق تسخينه. التسخين المسبق يتم بواسطة المسترجعات (Regenerators).

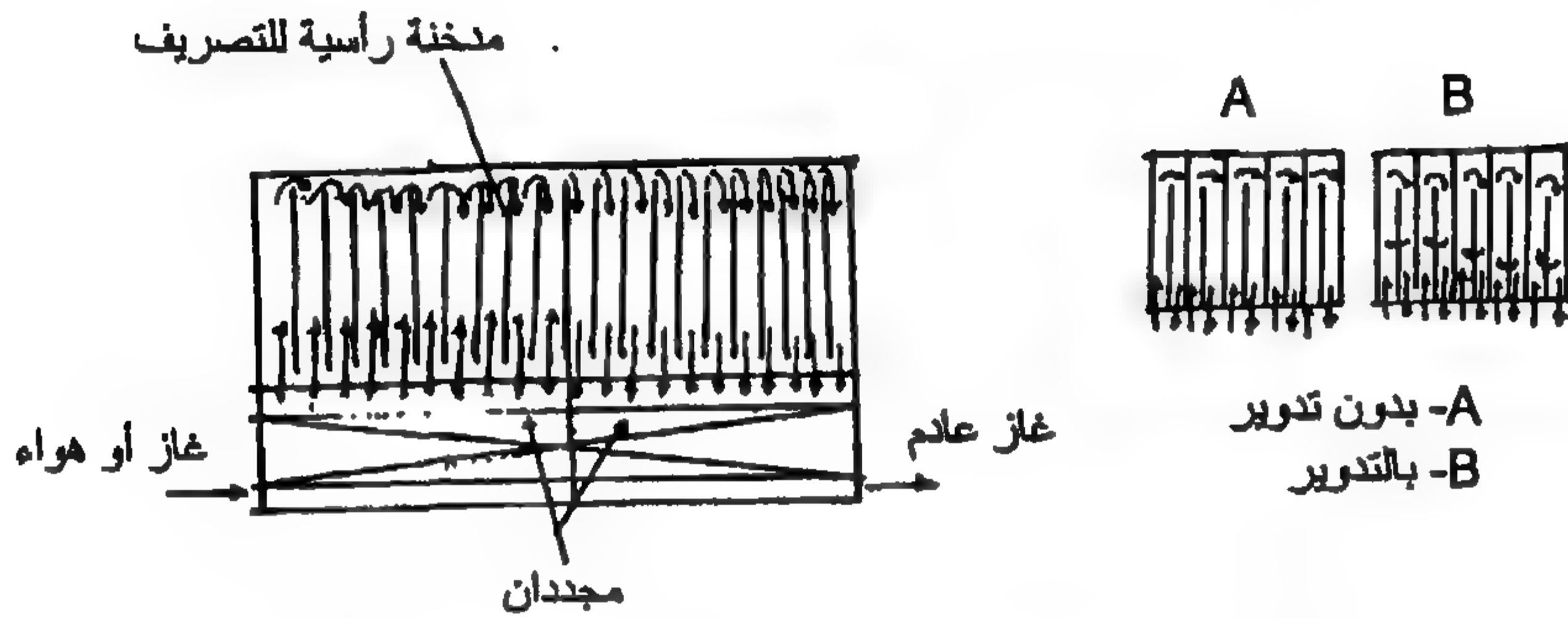
فى بعض أفران الكوك يستخدم خليط الغازات (خليط من غاز الفرن العالى، وغاز فرن الكوك) لتسخين أفران الكوك والذى يعطى طول لهب أعلا وتحكم أفضل لمعدل التسخين.

غرفة التسخين (الموجودة على كلا جانبي الفرن) تنقسم إلى مقاطع عديدة بواسطة حوائط قواطع. المواقد تكون موضوعة عند القاع تكون فى أزواج (تسمى مواقد تحت الحرق). فى الدورة الأولى يحترق الغاز فى واحدة وتمر الغازات العادمة خلال مجموعة أخرى من المحارق. بعد 20 أو 30 دقيقة فإن تدفق الغاز ينعكس أى يحترق الغاز فى مجموعة أخرى من المحارق وتؤخذ الغازات العادمة إلى الخارج خلال المحارق التى تم إشعالها أولاً. هذا التدفق العاكس للغاز/الهواء والغاز العادم يتم باستمرار على فترات ثابتة (عموماً 20 أو 30 دقيقة). هذا النوع من المحارق يسمى المداخل الرأسية المزدوجة (Twin vertical flues) فى نفس التصميم، يوجد إمكانية تدوير جزء من الغاز العادم عند القاع فى غرفة التسخين. المسترجعات والتى تكون عادة من الطوب الحرارى تستخدم فى استعادة فاقد الحرارة من الغاز العادم فى الدورة الثانية (هواء أو الغاز يتم تسخينه فى المسترجع الساخن مثل الدخول على المحارق).

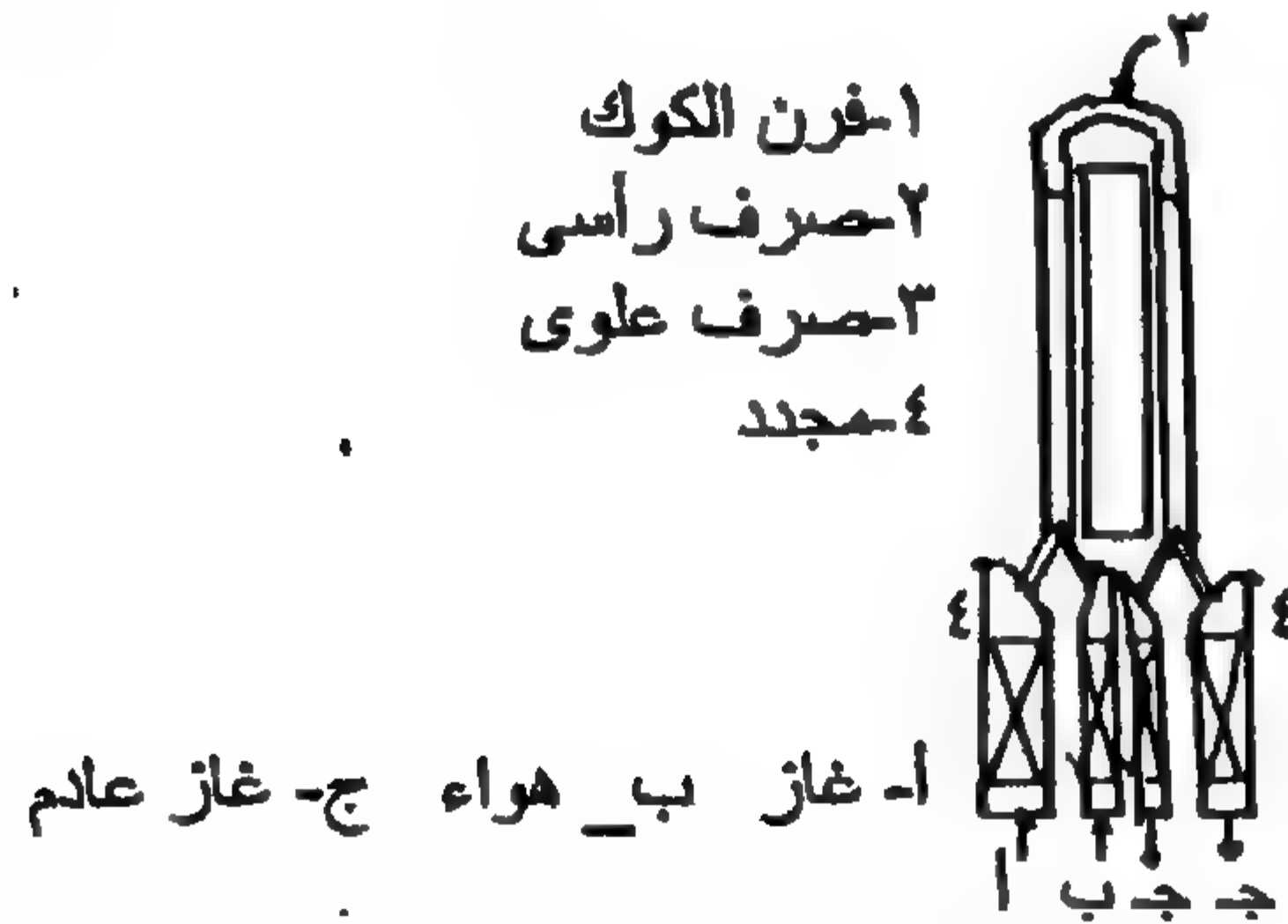
كربنة الفحم وتصنيع الكوك واستعادة المنتجات الجانبية

كل غرفة تسخين تكون مزودة بعدد اثنين من المسترجعات. فعند مرور الغاز العادم خلال مجموعة واحدة (حيث يتم تسخين الطوب) فإن الوقود الغاز (غاز الفرن العالى، الغاز المخلوط، غاز الإنتاج .. الخ) والهواء يتم تسخينه فى المجموعة الأخرى قبل الإشعال فى الموقد.

فى نظم تسخين أخرى لأفران الكوك المسماة نظم المدخنة العلوية المتقاطعة (Cross over flue)، تمر الغازات العادمة من غرفة تسخين إلى الأخرى خلال مدخنة علوية متقاطعة عند قمة الفرن. حركة غاز الوقود الهواء والغاز العادم فى غرفة التسخين موضحة فى الأشكال المبسطة رقمى (23، 24).



شكل رقم (23) تصريف لرد مزدوج أو شعري



شكل (24) نظام التسخين العرضى لأفران الكوك

الخواص الطبيعية والكيميائية للكوك :

محتوى الرماد والرطوبة فى الكوك :

يكون المرغوب فى الكوك الميتاليرجى انخفاض نسبة الرماد والرطوبة. يمكن تحقيق انخفاض مستوى الرطوبة فى الكوك بالتحكم المناسب لإمداد المياه أثناء تبريد

الفحم. لذلك فإن التبريد الجاف باستخدام غاز خامل تم اقتراحه ولكن الكوك الجاف يكون مغبراً ويمكن أن يسبب مضايقات أثناء التداول.. الكوك الميتاليرجى يجب أن يكون محتواه من الرطوبة أقل من 1.5%. كل 1% ماء إضافي في فرن الكوك اللامح يزيد من استهلاك الوقود بنسبة 1.2%. أقصى رماد في الكوك الميتاليرجى هو 8%. كل 1% إضافي من الرماد في فرن الكوك تزيد من استهلاك الوقود بنسبة 1%. بالإضافة إلى أن زيادة المحتوى من الرماد تصبح غير مرغوب فيها إذا تسببت في مشاكل عند الانصهار. كذلك، حجم الخبث المنتج في الفرن اللاصق يصبح كثيراً مع زيادة الرماد بينما ينتج عنه انخفاض في الحجم المفيد وبالتالي إنتاج الحديد الغفل (Pig Iron) من الفرن العالي ينخفض. الكوك ذو المحتوى العالي من الرماد له مقاومة عالية للبري.

الكثافة والمسامية : (Density and Porosity)

كلما كان الفحم تام الإزالة من المواد المتطايرة كلما قاربت كثافة الكوك تلك للجرافيت (أى 2.3) - التكوين ينتج تكون بناء مسامي الذي يزداد في الكثافة بالانكماش عند التسخين التالي عند درجة حرارة مرتفعة. نظراً لأن الكوك يحتوى على آثار من الهيدروجين ومن المواد المعدنية للفحم، فإن كثافته المطلقة لن تصل مطلقاً للجرافيت. كلما زادت رتبة الكوك، كلما زادت كثافة الكوك (تتغير من 1.7 إلى 1.95 في حالة C في الفحم من 81 إلى 89%). مع زيادة وقت ودرجة حرارة الكربنة (مع زيادة معدل التسخين) تزداد كثافة الكوك بينما تنخفض المسامية.

الكوك الأكثر كثافة (أى ذو مسامية منخفضة) يكون أكثر قوة وأكثر صلابة. الخاصية الهامة للكوك بالنسبة للتخزين والنقل هي الكثافة الكلية (Bulk density) أو الحجمية. القيم في شكل كجرام/ المتر المكعب لأنواع مختلفة من الكوك هي جدول (13/4):

الكثافة الحجمية كجرام/المتر المكعب		
المصدر	مصنف حجباً	غير مصنف
فرن الكوك	480 - 417	513 - 465
المعوجة الرأسية	417-368	448 - 400
المعوجة الرأسية المستمرة	353 - 337	368
المعوجة منخفضة درجة الحرارة	305	320

مسامية الكوك ذو درجة الحرارة العالية تختلف ما بين 40 - 50%. المسامية العالية تكون مرغوبة في كوك الفرن للحصول على معدلات عالية للاحتراق. في الفرن

العالي (اللافح)، تعتبر القوة العالية أكثر أهمية لأن الكوك يجب إسقاطه في الفرن العالي من ارتفاع كبير كما يجب عدم كسره قبل السقوط نحو الأرض وذلك لحسن الكفاءة.

الصلابة والقوة : (Hardness and strength)

الصلابة والقوة تعرف بأنها قوة المقاومة للمادة ضد الكسر بالصدمة. اختييار التفتت (Shatter) للفحم الميتاليرجى يعطى قياس المقاومة للتفتت بالصدمة. الصلابة السطحية أو مقاومة الاحتكاك تقاس باختييار (Cochrane). كوك سباكة المعادن يتطلب مقاومة عالية للتفتت. كوك درجة الحرارة المنخفضة أظهر مقاومة عالية للتفتت رغما عن مساميته العالية وقابلية الاحتكاك (Abradiability) يسبب نوعية القوة التى تلتين الصدمات. تقاس قوة الكوك بواسطة مؤشر التفتت. كلاً من الصلابة والقوة للكوك يتم قياسهما بمؤشر (Micum index). فى روسيا، يستخدم اختبار (Sundgren drum test) لتعيين قوة وصلابة الكوك.

مؤشر التفتت للكوك : (Shatter index of coke)

مؤشر التفتت للكوك يقيس مقاومة الكوك للكسر بفعل الصدمة، أى قوته. يتم وضع 50 رطل من الكوك بقطر 2 بوصة فى صندوق مستطيل أبعاده 28 بوصة × 18 بوصة × 15 بوصة موضوع على ارتفاع 6 قدم فوق لوح قاعدة صلب بسمك 2/1 بوصة. القاعدة المفصلية للصندوق يتم تحريرها فجأة، حيث تسقط المحتويات على لوح القاعدة.

يتم إسقاط الصندوق عدة مرات ثم يتم غربلة الكوك خلال عدة مناخل. يتم تسجيل نسبة الكوك المحتجزة على المناخل 1.5 بوصة، 2 بوصة، 2.5 بوصة وتسمى مؤشر التفتت. القيمة الغير مطلوبة لمؤشر التفتت لكوك الفرن العالي هي 80% على المنخل 2 بوصة، 90% على 1.5 بوصة، 97% على 0.5 بوصة.

مؤشر كوشرين لاختبار الاحتكاك للكوك

(Cochrane abrasion test of coke)

هذا المؤشر هو قياس لصلابة الكوك كما يعطى مقاومة الكوك للكسر وللبللى والاحتكاك.

لعمل اختبار الاحتكاك: يتم تدوير 28 رطل من الكوك بقطر 3 بوصة فى برميل صلب ملحوم (بقطر 18 بوصة ومزود بالواح رفع حديدية بزاوية 17° نحو المحور

ذات 2.5 بوصة) عند 18 لفة في الدقيقة لعدد 1000 لفة. يتم عندئذ سحب الكوك وتمريه خلال المنخل بقطر 8/1 بوصة. نسبة الكوك المتبقى على المنخل تسمى مؤشر الاحتكاك. ارتفاع مؤشر الاحتكاك يعنى مقاومة عالية للاحتكاك.

مؤشر الاحتكاك لكوك الفرن العالى يجب أن يكون حوالى 80. وهو يزداد بالمحتوى من الرماد أو باستخدام فحم ذو قوة انتفاخ منخفضة. يزداد مؤشر الاحتكاك بنسبة 1% تقريباً بزيادة 0.2% فى مؤشر التفنت 2 بوصة.

مؤشر (Micum) للكوك:

مؤشر ميكم هو لقياس كلاً من الصلابة والقوة للفحم:

لتعيين هذا المؤشر يتم وضع 50 كيلو جرام من الفحم بقطر 50 ملليمتر فى برميل ميكم الدوار لمدة 4 دقائق بمعدل 25 لفة فى الدقيقة. برميل ميكم هو أسطوانة من الصلب (حيث كلاً من الطول والقطر مقدار كل واحد متر) ومزود على استطاليه بأربع من الحديد الزاوى (100 × 50 × 10 ملليمتر) بفاصل 90 داخل البرميل. بعد دوران البرميل، يتم سحب العينة ووضعها فى منخل ذو ثقب دائرى 60 ملليمتر، 40 ملليمتر، 20 ملليمتر، 10 ملليمتر.

نسبة الفحم المحتجز على المنخل 40 ملليمتر تسمى مؤشر (M40) بينما نسبة الكوك المار خلال المنخل 10 ملليمتر تسمى مؤشر M10. M40 تعطى مقاومة الكوك للكسر بالصدمة أى مقياس قوة الكوك M10 تعطى مقاومة الكوك للكسر بالاحتكاك وهى قياس لصلابة الكوك. قيم M40 العالية، M10 المنخفضة تكون مرغوبة للكوك الميتاليرجى.

أدنى قيمة لمؤشر M40 يجب أن تكون 75% وأقصى قيمة لمؤشر M10 يجب أن تكون 14% وذلك للكوك الميتاليرجى.

بالنسبة للفرن العالى بحجم 2000 متر مكعب، فإن M40 يجب أن تزيد عن 78، M10 يجب أن تقل عن 10.

تفاعلية الكوك (Reactivity of coke)

تفاعلية الكوك هو قدرة الكوك على التفاعل مع الأكسجين، ثانى أكسيد الكربون، بخار الماء (H₂O). بالنسبة للوقود الصناعى فإن التفاعلية مع الأكسجين هى المهمة. بالنسبة للوقود المنزلى يكون كلاً من سهولة الاشتعال والتفاعلية العالية لهما أهمية. التفاعلية العالية للكوك تزيد من تكون CO فى مجمرة الفرن العالى. فى فرن الدسيت (Cupola furnace) تكون درجة الحرارة العالية فى منطقة الأكسدة الكبيرة لذلك فإن

الكوك ضعيف أو عديم التفاعلية في كتل كبيرة يكون هو المفضل. في صناعة غاز الإنتاج، تكون التفاعلية العالية هي المفضلة لزيادة CO في منطقة الاختزال. في صناعة غاز الماء (مزيج من CO , H_2) يكون المفضل عدم التفاعلية.

التفاعلية تتناسب عكسياً مع الكثافة المطلقة. وهي تتأثر بوجود مركبات الحديد سهلة الاختزال في الرماد.

يتم الحصول على الكوك ذو التفاعلية العالية من الفحم ضعيف التحول إلى الكوك بمعزل عن الهواء (Weakly caking) أو الخليط. الفحم اللازن القوى (الذي يتحول إلى الكوك بمعزل عن الهواء)، الفحم ذو الرتبة العالية ينتج كوك ذو تفاعلية منخفضة.

بالنسبة لكوك الفرن العالي، يكون كلا من القطر والصلابة أكثر أهمية مقارنة بالتفاعلية. درجة حرارة المجرمة الطافية يتم الحصول عليها مع الكوك الغير تفاعلي المحتوى حبيبات قليلة.

تقاس التفاعلية للفحم بالطريقة الآتية:

طريقة لفح الهواء الحرج للكوك:

قيمة طريقة لفح الهواء الحرج للكوك هي أدنى معدل لتدفق الهواء بـ قدم مكعب/الدقيقة اللازم لاستمرار الاشتعال في عامود من المادة متقاربة التدرج (من 14 إلى 25 طبقاً للمواصفات البريطانية) والذي يكون بعمق 25 مليمتراً وقطر 40 مليمتراً. القيمة المثالية لطريقة لفح الهواء الحرج للكوك هي لطرْد الكوك 0.06 قدم مكعب/الدقيقة. الكوك أكثر تفاعلية تكون القيمة أقل.

المحتوى من الفوسفور والكبريت:

الكوك المستخدم لصناعة الحديد الغفل بطريقة الحامض (أى الفرن المبطن بالطوب الحامضى) يجب أن يكون محتواه من الفوسفور أقل من 0.012% ذات الفوسفور لا يمكن إزالته بالبطانة. ولكن، عند صناعة الصلب القاعدى (أى فى الأفران حيث البطانة من الطوب القاعدى) فإن الفوسفور يمكن إزالته من الحديد الغفل بواسطة البطانة. الفوسفور الموجود فى الكوك يسبب قصافة على البارد (Cold shortness) فى الصلب المنتج بينما الكبريت يسبب قصافة على الساخن للصلب أثناء الدرفلة.

الكبريت فى الكوك يصبح جزءاً من الحمل الميتاليرجى، حيث يدخل فى المعدن وفى الخبث. فى صناعة الحديد، 90% من الكبريت تأتى من الكوك ومعظمه تتم إزالته كغاز بما يحتم إضافة الحجر الجيرى ثانياً والقيمة المقابلة من الكوك لتسخينه وصهره. المحتوى من الكبريت فى كوك الفرن العالى يجب أن يقل عن 1% نظراً

لأنه يجد طريقة نحو المعدن مسبباً نتائج خطيرة حيث يسبب القصفة للصلب والتشققات السطحية أثناء الدرفلة لسبائك الصلب.

المحتوى من الرماد:

زيادة محتوى الكوك من الرماد يزيد من صلابته ومقاومته للاحتكاك. أقصى محتوى مطلوب من الرماد هو 8%. الفوسفور والكبريت في رماد الفحم يسبب القصفة للصلب. الكبريت يزال جزئياً في الفرن العالي ولكن يجب ألا يزيد عن 1% في الكوك. الفوسفور في الكوك يجب أن يكون أقل من 0.012%. الكوك ذو المحتوى العالي من الرماد ينتج خبث أكثر عند استخدامه في الفرن العالي ويزيد من استهلاكه.

تأثير الفحم ومتغيرات التصنيع على خواص الكوك:

فحم التكوين يجب أن يكون محتواه من المواد المتطايرة من 22 - 30% ومؤشر انتفاخ البوتقة (Crucible swelling) من 4 - 9. في حالة سقوط الفحم خارج تلك الحدود ولكن يظل يمتلك خواص التكوين، فإنه يمكن استخدامه للكوك الميتاليرجي المتدنى أو الكوك المستخدم في الأفران. معظم الفحم عالي الانتفاخ خلال مجال التكوين الجيد قد ينتج كوك ضعيف بسبب زيادة الانكماش مع تكون الشقوق. قد تنتج ضغط كافى أثناء عملية الانتفاخ لإتلاف حوائط فرن الكوك. مثل هذه التأثيرات السلبية يمكن التغلب عليها بالخلط مع الفحم الذى لا ينتفخ، الأنثراثيت، حبيبات الكوك أو الشكل المسحوق اللين للفحم الذى يوجد فى طبقات رقيقة بين عروق أنواع الأخرى والذى يسمى (Fussian).

كذلك يمكن استخدام حبيبات الكوك أو تراب الأنثراثيت بالخلط لتحسين الكثافة والصلابة للكوك المنتج من الانتفاخ العالي.

التخزين : (Storage)

مؤشر الانتفاخ للكوك يسقط سريعاً مع الأكسدة عند درجة الحرارة المنخفضة، أى تخزين الفحم ذو الحبيبات الدقيقة والمطحون. نوعية الكوك المنتج من الفحم ضعيف التكوين تنخفض كثيراً عند التخزين لأيام قليلة، ولكن طول التخزين يقلل من مؤشر الانتفاخ. وهذا يمكن أن يكون مفيداً مع بعض من الانتفاخ العالي الخطر للفحم كبديل للخلط مع الفحم الذى لا ينتفخ.

معدل تسخين الشحنة:

ارتفاع معدل التسخين يسبب أقصى انتفاخ فى حالة الفحم قوى التكوين، ولكن تحسين الكوك المتكون من الفحم منخفض الانتفاخ بالأفران الضيقة الحديثة (اتساع

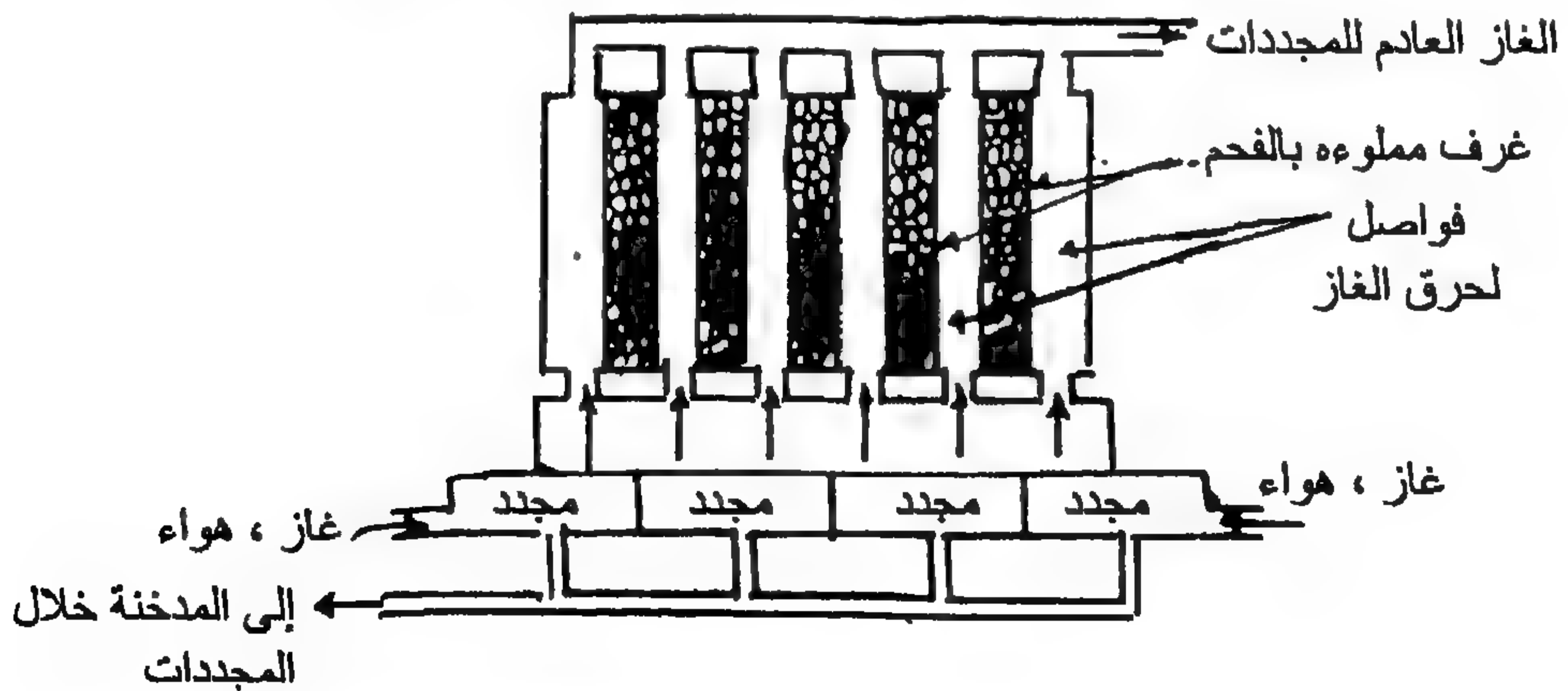
400 ملليمتر) ودرجة حرارة العادم 1350 م، ومعدل الكربنة حتى 2.5 سم/الساعة. يتم الحصول عليه. عند هذه المعدلات يحتاج الفحم القوى إلى الخلط مع الغير منتفخ، والمفتت مثل (Fussian)، حبيبات الفحم، أو الفحم عالي الرتبة الذي لا يتكوك. هذا بالتالى يحتاج تجانس أكثر بالخلط والتدرج للشحنة منتجاً كوك أكثر صلابة، وأقل تفاعلية، وأكثر تجانساً طبقياً لما هو مطلوب للفرن العالى. معدل التسخين العالى ينتج كوك أصغر.

التبريد (Quenching)

فحم الكوك الساخن الخارج من الأفران يتم تبريده بكمية محكمة من الماء بحيث لا يتم ترك رطوبة حره.

التبريد بالغاز الخامل باستخدام ($N_2 + CO$) يستخدم فى بعض الحالات. هذه الطريقة تمكن من استخلاص الحرارة من الكوك لتوليد البخار ولكن مشاكل التآكل تكون حادة بالإضافة إلى مشاكل الغبار.

أفران الفقد الحرارى (Waste Heat) وأفران الاسترجاع (Regenerative) متشابهين فى العمل ويختلفان فقط فى نسبة غاز فحم الكوك المتاح للاستخدام الخارجى. فى أنواع الفقد الحرارى، يتم توليد البخار بالغاز العادم الساخن وذلك بنقل حرارته إلى غلاية الفقد الحرارى بينما فى أفران الاسترجاع، يتم تسخين هواء الحرق مسبقاً فى المسترجعات (Regenerators) التى يتم تسخينها بالغازات العادمة الساخنة. أفران الاسترجاع، تحتاج إلى غاز أقل كثيراً لتسخين الفرن مقارنة بأفران الفقد الحرارى. نموذج لأفران المسترجعات موضح فى الشكل رقم (25)



شكل رقم (25) أفران المسترجعات (Oho Hotfmann)

الاتجاه الحديث لصناعة الكوك:

المستهلك الرئيسى لغالبية المنتج (من الكوك) لصناعة الكربنة هو الفرن العالى لصناعة الصلب الذى يعتبر مستهلكاً كبيراً للطاقة. الاتجاه الحديث فى صناعة الكوك يتجه نحو خفض استهلاك الحرارة النوعية فى عمل الكوك باللجوء إلى تقنيات ترشيد الطاقة والإنتاجية العالية لفرن الكوك.

بعض الطرق للاقتصاد فى استهلاك الوقود فى صناعة الكوك هى كالاتى :

* الاقتصاد فى الوقود عند صناعة الكوك:

فى حالات محدودة الاحتياطيات من فحم التكوين وتدنى نوعيته واحتواؤه على 20% من الرماد. فإن حوالى 1.35 طن من الفحم تكون مطلوبة لإنتاج 1 طن من المعدن الساخن (الحديد الغفل Pig Iron من الفرن العالى). كربنة واحد طن من الفحم تتطلب 0.6×10^6 كيلو كالورى والتى يفقد منها 50% فى شكل حرارة محسوسة للكوك. يمكن ترشيد استخدام الطاقة فى صناعة الكوك بالتقنيات الآتية:

غسيل الفحم :

يمكن خفض محتوى الكوك من الرماد بالغسيل المناسب لفحم التكوين. معظم فحم التكوين فى كل الدول به محتوى من الرماد من 10 ÷ 12% بما ينتج عنه رماد فى الكوك بنسبة 15 - 28%. كل 1% رماد زيادة فى الكوك تزيد من معدل الكوك ما بين 2 - 3%. لذلك، فإنه يتم دائماً غسيل فحم التكوين للحصول على فحم به 16 - 17% رماد. هذا بالإضافة إلى أن المحتوى من الرماد فى خفض حمل نقل الفحم. انخفاض محتوى الكوك من الرماد يزيد من إنتاجية الفرن العالى حيث يقل إنتاج الخبث بما يقلل من استهلاك الوقود.

كذلك فإن المحتوى العالى من الرماد فى فحم التكوين يزيد من زمن الكربنة وبالتالي الزيادة فى استهلاك الوقود فى التكوين حيث يسبب الرماد مقاومة للانتقال الحرارى.

خلط الفحم : (Blending of coal)

دائماً يتم خلط الفحم عالى التكوين مع فحم غير مكوك، مثل الأنثراثيت، حبيبات الكوك، فحم متوسط التكوين، والمفتت مثل (Fussian).. الخ. لمراجعة الانتفاخ الزائد أثناء الكربنة التى قد تتلف حوائط فرن الكوك. خلط الفحم يحسن من الإنتاجية للكوك المتجانس ولمؤشر التفنت وبالتالي فإن إنتاج حبيبات الكوك سيكون منخفضاً وذلك لدرجة الفرن العالى سيكون مرتفعاً.

التسخين المسبق لشحنة الفحم :

شحنة الفحم لفرن الكوك يمكن تسخينها المسبق بواسطة الغاز العادم الآتى من مسترجعات فرن الكوك. التسخين المسبق للفحم يزيد من كثافته الحجمية بما ينتج عنه زيادة فى إنتاجية الفرن بجانب خفض فى الوقت اللازم للكربنة والحرارة اللازمة للكربنة.

الحرارة المتبقية فى الغاز العادم يمكن استعادتها إلى حد ما بالتسخين المسبق لشحنة الفحم. التسخين المسبق للفحم حتى 250°م فى معزل عن الهواء يسبب تكثيف المحتوى من الكربون والقيمة الحرارية بدون تأثير قيمة الالتصاق (Agglutinating valve).

التسخين المسبق للفحم المحتوى على نسبة عالية من المواد المتطايرة والمحتوى من الأكسجين ينتج عنه إنتاج كوك ذو نوعية محسنة، وتجانس وثبات. هذا بجانب اتساع مجال استخدام الفحم.

استخدام طوب الفحم :

استخدام 30 - 50% من طوب الفحم المصنع بمساعدة مادة رباط يزيد من كثافة الشحنة بنسبة 7 - 9% ويحسن من خواص التكويد. للشحنة بتمدد الطوب أثناء الكربنة. هذا يسمح باستخدام الفحم الغير مكوك بنسبة من 10 - 120% فى فرن الكوك. هذه التقنية تم استخدامها على نطاق واسع فى اليابان.

إضافة عوامل تكويد: (Coking Agents)

يمكن تحسين القابلية المتدنية للتكويد لبعض أنواع الفحم ضعيف التكويد بإضافة عامل تكويد مثل الأسفلت، القطران..الخ. ولكن وجود الكبريت فى عامل التكويد يكون ضاراً. وهو يسمح باستخدام الفحم الغير قابل للتكويد بنسبة حتى 5% ويناسب الأفران الحالية.

الكوك المشكل : (Formed coke)

يصنع الكوك المشكل من الفحم الغير مكوك ذو الرتبة المتدنية والمحتوى العالى من المواد المتطايرة ونو رقم انتفاخ منخفض. يتم كربنته عند درجة حرارة منخفضة (500°م) لإنتاج تفحم (Char) إما فى الطبقة المميعة أو فى بعض المعوجة حيث يمكن التسخين السريع للشحنة ذات الطحن الدقيق. التفحم الساخن المنتج يتم خلطه إما مع حوالى 20% من فحم التكويد أو مع القار أو مع خليط من تلك والتشكيل بالضغط إلى الطوب ذو الشكل والحجم المناسب. هذا الطوب يتم تسخينه لكربنة مادة الرباط (القار)

ولتماسك وتصلد القار إلى القوة والتفاعلية المناسبة. المنتج النهائي يسمى الكوك المشكل.

نظراً لكونه ذو شكل وحجم قياسي، فإنه يمكن تحقيق التحكم الأفضل نحو سلوكه في الفرن العالي ذلك لأن الحجم والتوزيع الحجمي تحدد خواص الحرق للكوك وتؤثر على تدفق المواد خلال الفرن العالي وبالتالي الإنتاجية وكفاءة عملية إنتاج الحديد. الكوك المشكل المصنوع من الفحم الغير مكوك ذو الرتبة المتتنية يمكن استخدامه كوك ميتاليرجي مع التحكم المناسب في النوعية، وبذا تتم المحافظة على الاحتياطي من فحم التكوين.

التبريد الجاف للكوك: (Dry - quenching of coke)

يتم تفريغ الكوك من الفرن عندما يزيد عن 800°م. حوالي 30 - 40% من الطاقة المستفزة في صناعة الكوك يتم فقدها كحرارة محسوسة للكوك التالف بينما التبريد بالماء الفينولي (Phenolic water) حيث البخار الناتج لا يمكن استخدامه بسبب طبيعته العدوانية العالية.

التبريد الجاف للكوك يقصد به استعادة الحرارة الملموسة للكوك الساخن، في هذه العملية، يتم تدوير غاز خامل (N_2) في دائرة مغلقة التي تأخذ حرارة الكوك وتولد بخار في غلاية الفقد الحراري. لذلك يتم وصول الكوك على 250°م من 800°م وأخيراً التبريد برش الماء.

يمكن توليد 450 كجرام من البخار لكل طن من الكوك منها 50 كجرام تكون مطلوبة لتشغيل مروحة تدوير الغاز الخامل والباقي يمكن استخدامه في مولدات توليد الطاقة الكهربائية.

طبقاً لتقدير آخر، فإنه يمكن توليد البخار بمعدل 55 - 70 طن في الساعة بضغط من 20 إلى 40 كجرام/سم² عند 280 - 490°م باستخدام حوالي 0.33×10^6 كيلو كالوري/الطن من الحرارة الكامنة للكوك الساخن بما يعطي كفاءة حتى 80% لاستعادة الطاقة. وهذا يمثل وفر حوالي 5% من إجمالي استهلاك الطاقة.

ولكن المعدات المستخدمة في نظام استعادة الحرارة هذا مكلف جداً وكذلك فإن مشاكل التآكل للمعدات حاد جداً.

التبريد الخامل يستخدم في كثير من أفران الكوك في الخارج وخاصة في روسيا واليابان.

التشكيل بالكبس للفحم قبل الشحن : (Stamped charging of coal)

فى شحن الفحم فى أفران الكوك بالجانبية فإن حبيبات الكوك تكون مفككة. فى الشحن للفحم المكبوس، فإنه يتم أولاً الكبس الميكانيكى ثم الشحن فى أفران الكوك.

شحن الفحم المكبوس هو وسيلة لزيادة الكثافة الحجمية للفحم. الكبس يمكن من استخدام نسبة كبيرة من الفحم دون القياسى للتكويك.

فحم التكويك ذو خواص تلاحق قليلة نسبياً عند كربنته مستقلاً أو فى خليط عند شحنه بطريقة الشحن التقليدية من القمة ينتج كوك ذو نوعية دون المستوى القياسى. كبس الفحم ذو الرتبة العالية، ضعف التميع ينتج أقصى تحسن فى نوعية الكوك. مع هبوط رتبة الفحم، فإن تأثير الكبس على نوعية الكوك يقل. يمكن استخدام من 20 - 30% من الفحم الغير مكوك بعملية الكبس حتى 15% من الفحم الغير مكوك يفشل لإنتاج الكوك المناسب بالشحن العلوى (الجانبية). الكوك القياسى الميتاليرجى يمكن إنتاجه بعملية الشحن للفحم دون القياسى المكبوس.

استخدام كمية صغيرة من القش فى طبقات عند إعداد الفحم فى الشحن المكبوس يحقق ثبات للكوك وينتج كوك ممتلئ.

الكوك المصنع بشحن الفحم المكبوس يكون أكثر تجانساً بالنسبة للتماسك، الشكل، واللمعان. كذلك فإن الكوك أكثر كثافة وأكبر فى الحجم. نظراً لأن حوالى 12 - 16% رطوبة يكون مطلوب لربط الفحم أثناء الكبس، لذلك فإن وقت التكويك يزيد بحوالى 15 - 20% مقارنة بأفران الشحن بالجانبية بسبب زيادة كمية الشحن والمحتوى من الرطوبة. مقارنة للمعايير فى الشحن العلوى بالجانبية مقابل الشحن للفحم المكبوس طبقاً للجدول الآتى:

جدول (13/4) مقارنة الشحن المكبوس مقابل الشحن العلوى لأوزان الكوك

المعايير	الشحن العلوى	الشحن المكبوس	ملاحظات
نعومة طحن شحنة الكوك	80% خلال منخل 3 ملليمتر	90% خلال منخل 3 ملليمتر	يلزم فحم أكثر نعومة
مادة إضافية كمدخلات	-	إضافة الرطوبة لتكون عند 10%	لتحسين الرباط عند الضغط
شحن الفرن	100	130 - 135	الزيادة بنسبة 30 - 35%
زمن الكربنة	100	115 - 120	الزيادة بنسبة 15 - 20%
الزيادة الصافية فى إنتاجية فرن الكوك	-	10 - 12%	لذلك، استهلاك الحرارة النوعية أقل
الزيادة فى إنتاجية فرن الكوك	-	4 - 5%	زيادة كبيرة
قوة الكوك بمؤشر M10	13 - 14	9 - 10	تحسن كبير
إمكانية استخدام فحم لغير التكويك	5%	20 - 25% مع التحسن فى نوعية الكوك	جيد جداً بالنسبة لاحتياطي فحم التكويك
الكثافة الحجمية للفحم	0.75 طن/م ³	1 طن/م ³	على أساس الجفاف

استخدام الأفران الطويلة :

معظم أفران الكوك فى دول العالم تكون بطول 4.5 - 5 أمتار. استخدام أفران أكثر طولاً يزيد من إنتاجية الفرن وبالتالي معدل الإنتاج. فى أماكن كثيرة تم إنشاء وتشغيل أفران بطول 7 أمتار. فى بعض التصميمات الأفران الأكثر طولاً استخدمت المواقف الأفقية (بدلاً من المواقف الرأسية فى الأفران بطول 5 أمتار) لتأكيد تجانس التسخين على طول ارتفاع الفرن.

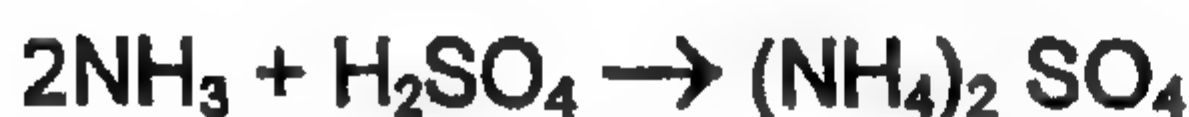
استعادة المنتجات الجانبية: مختصر لعملية كمثال:

الغاز الذى يأتى إلى الخارج فرن الكوك (الذى هو المادة المتطايرة للفحم) يسمى غاز فرن الكوك. وهو يحتوى كيمائيات كثيرة ذات قيمة التى هى منتجات جانبية للكربنة. غاز فرن الكوك يعالج فى وحدة المنتج الجانبى لاستعادة بعض الكيمائيات الهامة منه ثم استخدام غاز فرن الكوك كوقود غازى، فى أفران الصلب.

غاز فرن الكوك يخرج عند درجة حرارة 700°م من فرن الكوك. يتم تبريده إلى 80°م بسائل نشادرى (NH₄OH) برش السائل خلال عنق الأوزة (Goose neck). هنا

يتم تكثيف القار من غاز فرن الكوك والذي يتم فصله في وحدة الفصل. يتم بعد ذلك تبريد الغاز مرة ثانية إلى 30°م في المبرد الأولى بالماء حيث يتم تكثيف بعض من القار الزائد. الغازات المبردة يتم تمريرها خلال مرسب القار الكهروستاتيكي حيث آخر آثار لبخار القار الموجودة في الغاز يتم إزالتها. يتكون المرسب الكهروستاتيكي من عدد من الأنابيب الأسطوانية وبداخلها يعلق سلك رفيع مركزياً. الأنابيب تسمى قطب التجميع والسلك يسمى قطب التفريغ (Discharge Electrode). يتم استخدام تيار ثابت عالي الجهد 60000 – 70000 فولت DC عبر القطبين. عند مرور غاز فرن الكوك خلال تلك الأنابيب، فإن القار الموجود فيها يكتسب شحنة سالبة ويتحرك نحو أقطاب التجميع الموجبة الشحنة وبذلك يتم عزله من غاز فرن الكوك. القار يحتوى على الفينول، البنزول، النفثالين..الخ.

الغاز من مرسب القار الأليكتروستاتيكي يذهب إلى وحدة الغاز المستهلك (Exhauster) التى هى نافخ تربيني (Turbo blower) يمتص الغاز من فرن الكوك ويصرفه عند ضغط مرتفع. الغاز المنصرف بهذه الوحدة يتم إعادة تسخينه عند 60°م ويتم دفعه كفقااعات (Bubbled) خلال حامض كبريتيك فى المشبع (Saturator). هنا فى المشبع الأمونيا الموجودة فى غاز فرن الكوك ($15\text{gm/Nm}^3 - 10$) تتفاعل مع حامض الكبريتيك مكونة كبريتات الأمونيا الذى هو سماد، حيث يكون التفاعل فى المشبع كالاتى :

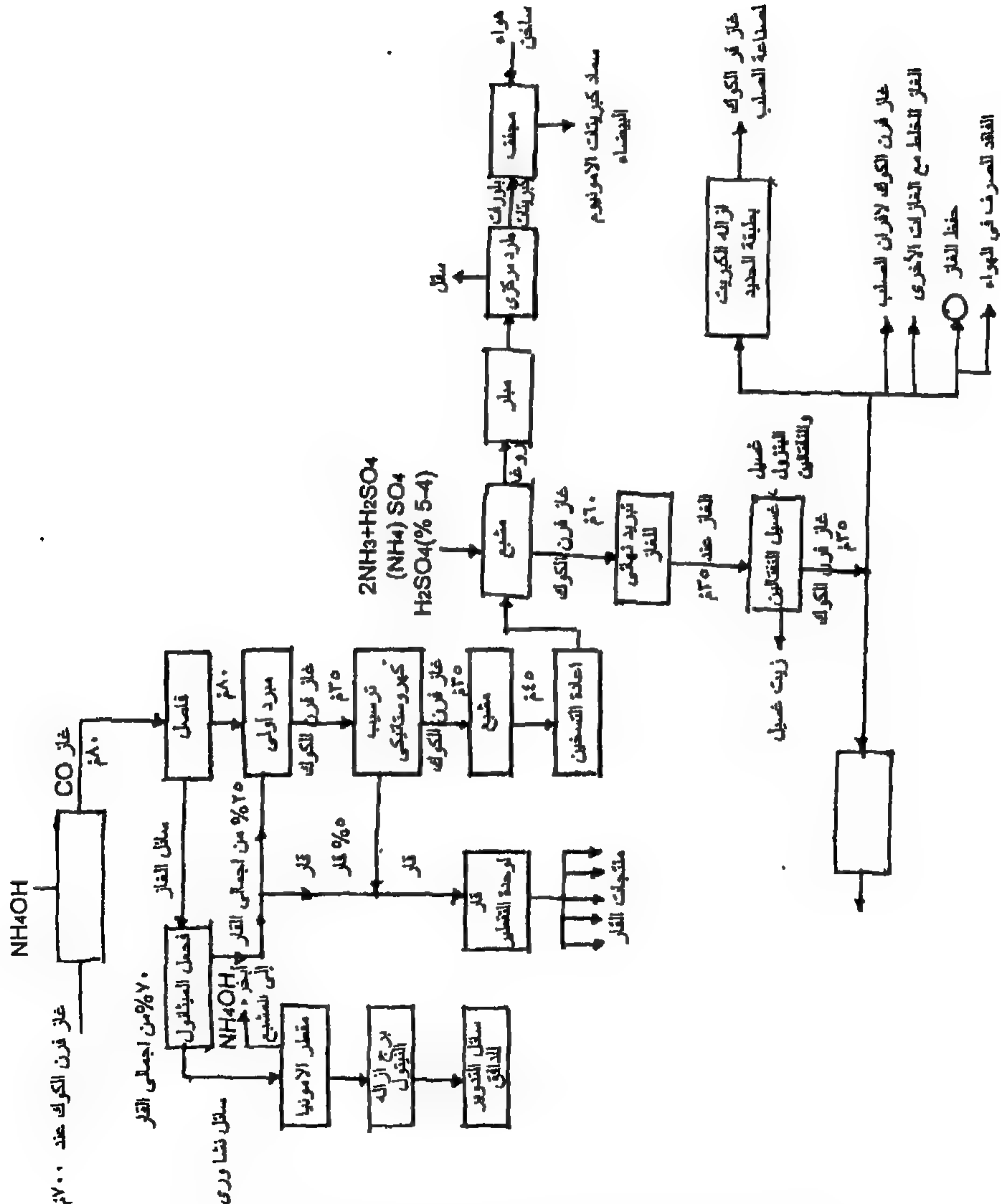


الغاز من المشبع يدفع نحو المبرد النهائى حيث يتم تبريده إلى 25°م بالماء. يتم معالجة الغاز البارد بغسيل الزيت (Wash oil) فى وحدة غسيل النفثالين حيث تتم إزالة النفثالين الموجود فى غاز فرن الكوك. مع بعض البنزول.

الآن يتم فصل غاز فرن الكوك النظيف هذا إلى ثلاثة مسارات. جزء من غاز فرن الكوك يتم تمريره خلال طبقة من خليط من رماد الحديد ونشارة الخشب، حيث تزال مركبات الكبريت (SO_2 , H_2S , RHS) الموجودة فى الغاز. الغاز المزال منه الكبريت يستخدم فى إزالة السطح المؤكسد للكم الحديد بالتسخين.

الجزء الثانى من غاز فرن الكوك تتم معالجته فى مجموعة أخرى من المرسبات الكهروستاتيكية المسماة Return Electro-Static tar Precipitator (RETP). يستخدم هذا الغاز فى تسخين بطارية فرن الكوك. باقى غاز فرن الكوك يستخدم كوقود غازى فى أفران مصنع الصلب مثل فرن إعادة تسخين أحواض النقع (Soaking pits)، غلايات

محطات الطاقة الحرارية، مواقد الفرن العالي، أفران السباكة.. الخ. في معظم حالات استخدامه يتم خلط غاز فرن الكوك مع غاز الفرن العالي حيث يستخدم خليط الغاز. الزائد من غاز فرن الكوك يمكن وضعه في خزان الغاز وفي حالة عدم وجوده يتم صرفه في الجو. مخطط لعملية استعادة المنتجات الجانبية موضح في الشكل رقم (26).



شكل رقم (26) مخطط لعملية استعادة المنتجات الثانوية

تقطير قطران الفحم : (Coal Tar Distillation)

قطران الفحم هو سائل ما بين الأسود إلى البنى زيتى ولزج وله رائحة مميزة وينتج عند صناعة الكوك بكربنة الفحم عند درجة الحرارة المنخفضة أو المرتفعة. قطران الفحم الذى ينتج عند درجة الحرارة المنخفضة لكربنة الفحم (عند 600 - 700°م) يسمى قار الفحم منخفض درجة الحرارة بينما ذلك المنتج عند درجة الحرارة المرتفعة للكربنة (عند 1100 - 1200°م) يسمى قار الفحم مرتفع درجة الحرارة. كل ما سيتم مناقشته فى البنود التالية يكون حول قار الفحم مرتفع درجة الحرارة بخلاف ما يتم ذكره.

قار الفحم منخفض درجة الحرارة:

إنتاجية بنسبة 10% من الفحم الجاف. لونه بنى زيتى، سائل ذو لزوجة منخفضة جداً، لذلك فإنه يتدفق بسرعة. له طبيعة بارافينية - تحليله الكلى العادى كالاتى:

$$C = 84\% , H = 8\%$$

$$S = 0.5\% , N, O = 7.5\%$$

وهو يحتوى القليل جداً من الكربون الحر (3%).

قار الفحم مرتفع درجة الحرارة :

هو سائل كثيف ذو لزوجة عالية، لونه أسود، ذو طبيعة أروماتية. وهو يحتوى على كمية زائدة من المواد الأروماتية (Aromatics) المفيدة مثل (Benzol, Pyridine, Naphthalene, Phenol) الخ. محتواه من الكربون الحر مرتفع (10%) وإنتاجيته منخفضة (3% من الفحم الجاف).

استعادة قار الفحم:

أثناء كربنة الفحم فى المنتج الجانبى لفرن الكوك، يتم فصل أبخرة القار الموجودة فى غاز فرن الكوك بتبريدها بواسطة سائل نشادرى حيث تتكثف. القار المتبقى يتم فصله فى المبرد الأولى ومرسب القار الكهروستاتيكى وبذلك يتم استعادة معظم القار الموجود فى غاز فرن الكوك.

تقطير قار الفحم:

القار يحتوى حوالى 1000 من الكيماويات. لذلك، لاستعادة بعض من هذه الكيماويات ولإنتاج وقود أفضل من القار، فإنه يتم تقطيره. الجزء الرئيسى من القار (والذى تتم استعادته بالتقطير) ومكوناته، وإنتاجيته ومجال الغليان موضح فى الجدول التالى:

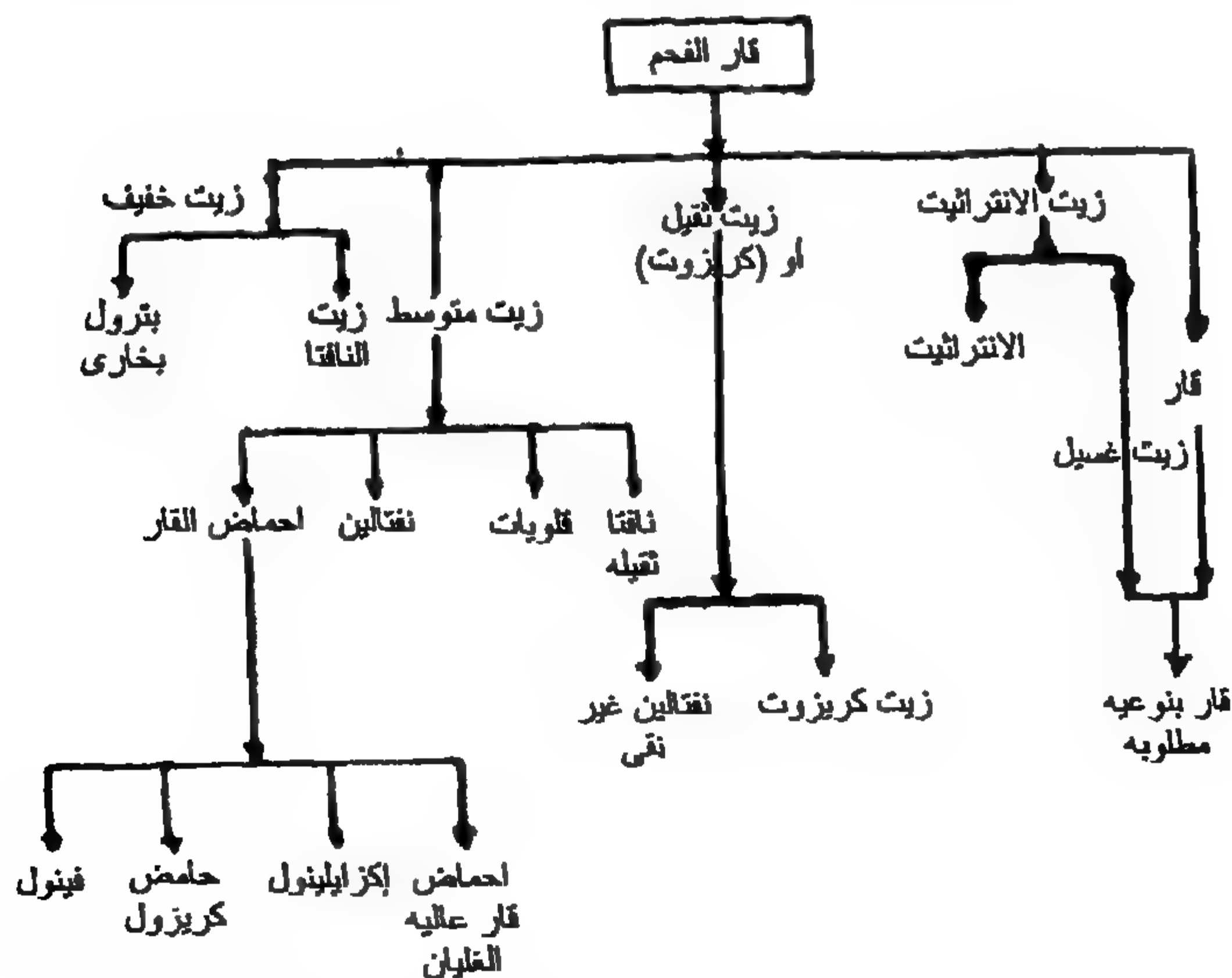
جدول (13/5)

المتقطعات (الأجزاء)	مجال الغليان	الإنتاجية	المكونات الرئيسية لتلك المتقطعات
زيت خفيف	$170 > ^\circ\text{C}$	2 - 4%	بنزول، نافثا، فينول
زيت متوسط (أو كاربوليك)	170 - 230 $^\circ\text{C}$	5 - 7%	فينول، أحماض القار، نافثا ثقيلة، نفتالين، بيردين.
زيت ثقيل (أو كريزوت)	230 - 270 $^\circ\text{C}$	15 - 25%	نفتالين غير نقي، زيت كريزوت (Creosote)
زيت الأنثراثيت	270 - 350 $^\circ\text{C}$	14 - 17%	أنثراثين وزيت الغسيل (Wash oil)
قار	متبقى	60 - 70%	

مكونات تقطير قار الفحم :

قار أو قطران Pich	- 64%
زيت كريزوت (Creosote)	- 28.3%
نفتالين	- 4.3%
فيتول	- 0.3%
أنثراثين	- 0.3%
بنزول	- 1%
زيت خفيف آخر	- 0.7%

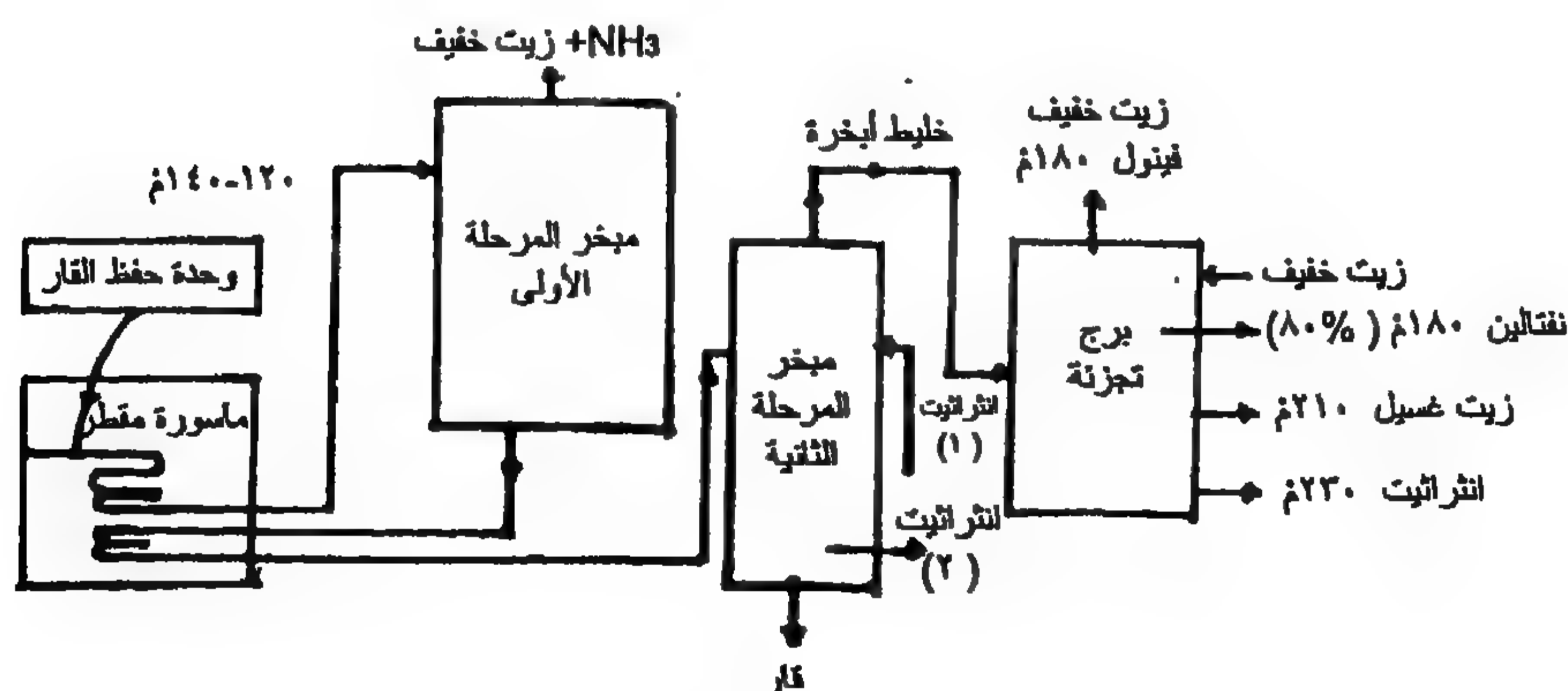
مخطط لاستعادة مختلف الكيماويات والأجزاء من قار الفحم شكل (27)



شكل رقم (27) مخطط لعملية استعادة الكيماويات من القار

وحدة تقطير قطران الفحم :

قطران الفحم الخام قبل التقطير يتم فصله من جزء السائل النشادرى. التآكل فى قطرات قطران القار يرجع إلى كلوريد الأمونيوم الموجود فى خام قطران الفحم الذى يعمل مع المركبات سريعة الذوبان فى الصودا الكاوية المائية. لتقليل وخفض تأثير التآكل، يتم إضافة 8% من محلول الصودا إلى قار الفحم، وذلك قبل إدخاله إلى أنبوب التقطير. يتم تسخين القار من خزان الحفظ حتى 120 - 140°م فى المرحلة الأولى فى أنبوب التقطير. بعد إزالة الماء من هذا القار فى مبخّر (المرحلة الأولى) فإنه يعود ثانياً إلى المرحلة الثانية لأنبوب التقطير للتسخين وإزالة المياه حتى 380-410°م (طبقاً لكمية الزيت أو القار Pitch المطلوب إنتاجها). من سخان أنبوب المقطر للمرحلة الثانية فإنه يتم تغذية القار الذى تم إزالة الماء منه إلى مبخّر آخر حيث يتولد خليط من الأقسام. يتم تغذية البخار المحمص عند قاع مبخّر المرحلة الثانية. يتم الحصول على الزيت Pitch الساخن من قاع مبخّر المرحلة الثانية ويتم سحب أنثرائث II من الجنب. يتم استمرار درجة حرارة القمة بواسطة مسترجع واحد الأنثرائث. أبخرة الأقسام من قمة مبخّر المرحلة الثانية يتم تغذيتها إلى برج التكسير (Fractionating colun). يتم إعطاء إمداد من البخار المشبع عند قاع العامود. يتم سحب الانثرائث من قاع العامود. الأقسام الأخرى وهى زيت الغسل (Wash oil)، الفينول، النفثالين يتم أخذها خلال محابس خروج جانبيه. الأقسام التى أخذت من عامود التكسير تتدفق إلى المبرّدات الخاصة بكل منها حيث يتم تبريدها إلى 60 - 80°م باستثناء (Anthracenet) فإنه يتم أخذ كل الأقسام إلى أحواض تخزينها. وحدة تقطير القار موضحة فى الشكل رقم (28).



شكل رقم (28) وحدة تقطير القار

التقنيات المختلفة لاستعادة الزيت الخفيف (البنزول الخام) من غاز فرن الكوك سيتم وصفها كالاتى :

1- استعادة البنزول (Benzol) وهو بنزين خام ذو خصائص مانعة للخبث (الزيت الخفيف) من غاز فرن الكوك:

محتوى الغاز من البنزول الخام هو حوالى 30 جرام/المتر المكعب من الغاز. البنزول الخام يتكون أساساً من البنزين، التولوين، إكزابلين،...الخ. محتوى البنزين حوالى 65-70%. يتم أخذ القسم حتى 180 م في شكل خام البنزول، القسم عند مجال غليان أعلا المعروف المذيب نافثا (النافثا مزيج بترولى درجة غليان بين 90 - 150 م). لاستعادة البنزول من غاز فرن الكوك توجد عدة عمليات متاحة وهى:

أ- الامتصاص بزيت غسيل ذو درجة حرارة غليان أعلا.

ب- الامتصاص فى مادة صلبة مسامية.

ج- الضغط والتبريد للغاز تحت ضغط مرتفع.

عملية استعادة البترول الخام بامتصاص الزيوت إما تحت ضغط عالى أو الجوى تستخدم عموماً فى معظم صناعات الكوك. العملية مبنية على إدمصاص ابخرة البنزول بواسطة الزيت ثم إعادة استخراج الزيت بالتسخين. أما زيت الغسيل المنتج من قار الفحم أو زيت السولار، حيث يستخدم قسم بترولى كعامل امتصاص. زيت الامتصاص الجيد يجب أن يمتص بخار البنزول الموجود بتركيزات صغيرة فى الغاز تماماً ويستخرجها بسهولة عند التسخين. نقطة الغليان للزيت يجب أن تكون أعلا عن تلك للبنزول الخام وذلك لمنع هروب الزيت نحو البنزول الخام.

الآتى هى أدنى متطلبات لازمة فى زيت الامتصاص:

زيت السولار	زيت (Wash oil) الغسيل	
لا تزيد عن 0.89	1.04 - 1.07	الجاذبية النوعية
لا يزيد عن 0.2%	لا يزيد عن 0.5%	المحتوى من الماء
265 - 350 م أو أعلا قليلا	230 - 300 م أو أكثر	نقطة الغليان ⁵ م
لا تزيد عن 1.5 م	لا تزيد عن 3	اللزوجة
تقطير إنجلر عند 50 م	تقطير إنجلر عند 25 م	

أحيانا يتم الامتصاص عند ضغط مرتفع حيث يزداد إتران التركيز من 1.8% إلى 5% فى السائل. إنتاجية البنزول تزداد واستهلاك البخار يقل. الضغط هو حوالى 5 -

8 جوى. هذه العملية مكلفة بسبب ضغط الغاز والمستخدم لحالات خاصة مثل النقل لمسافات طويلة.

فى مثال للعملية المستخدمة، يتم تمرير غاز فرن الكوك (الذى يلزم استعادة البنزول منه) بعد إزالة القار والامونيا.. الخ خلال مغسلة البنزول (Benzol Scrubber). حيث يتم غسيل بخار البنزول بزيت الغسيل الذى يتدفق فى اتجاه معاكس لتدفق الغاز. يتم عندئذ ضخ زيت الغسيل المحمل بالبنزول (Benzolized wash oil) لقطاع الاسترجاع حيث خام البترول الممتص فى زيت الغسيل يتم تجريده (Stripped off) بواسطة البخار. خليط البخار - بخار الماء (Steam - Vapour) القادم من قمة عامود التجريد يتم عندئذ تكثيفه وتسييله. يتم عندئذ فصل البنزول والماء إلى طبقتين. يتم صرف الماء وتخزين البنزول الخام للتقطير التالى. الزيت الخالى من البنزول الخارج من القاع يتم تبريده وتخزينه للامداد إلى مغسلة البنزول.

البنزول الذى تم استعادته يحتوى على الكيماويات الثمينة الآتية:

بنزين 60 - 70% ، تولوين 15 - 20% ، إكزايلين 5 - 10% ، مذيبي النافتا، النفثالين.. الخ 1-5%.

لاستعادة تلك الكيماويات، يتم تعريض البنزول إلى التقطير فى وحدة تقطير البنزول. نسبة قليلة من البنزول تكون موجودة فى القار الذى تم استعادته منه بتقطيره. البنزول الخام يحتوى على ملوثات مثل مركبات الكبريت (CS_2 , Thiopene, Traces of wash oil, Napthalene, Pyridine, Phenol) .. الخ.

مكونات مثالية للبنزول هي بنزين 75%، تولوين 15%، إكزايلين 10%. يتم تعريض البنزول أساساً للتقطير لاستعادة المنتجات الثمينة مثل البنزين، التولوين، والإكزايلين.

القيمة الحرارية الكلية لبنزول المحرك (Motor Benzol) هي 8% أقل من تلك للجازولين (بنزين السيارات) بمتوسط مكونات ولكن كثافته إلى 19% أعلا. وبالتالي، عند الشراء بالحجم (الطريقة العادية) فإن الجازولين يكون أغلا من البنزول على أساس القيمة الحرارية بنسبة 11%.

استخدام كيماويات الفحم :

كيماويات الفحم التى تم استعادتها من غاز فرن الكوك فى وحدة المنتج الجانبى يتم تعريضها لاستخدامات مختلفة. الاستخدامات الهامة للكميات موضحة كالتالى:

* غاز فرن الكوك النظيف:

غاز فرن الكوك النظيف هو وقود لأفران صناعة الصلب أساساً. بجانب أنه مصدراً للهيدروجين (H_2) لإنتاج الامونيا.

* البنزول (Benzol):

البنزول يستخدم كوقود للمحرك، حيث يتم خلطه مع الجازولين (بنزين السيارات) بنسبة 15 - 20% لتوفير معدل تخفيف أفضل للوقود. كذلك يستخدم في صناعة المادة الفوتوغرافية كمذيب، في صناعة المطاط، في صناعة الورنيشات واللاكيهات، وفي أغراض الإضاءة، وفي صناعة السناج (Lamp black) المستخدم في تصنيع المفرقات الآمنة. كذلك فإن البنزول هو مصدر للبنزين (C_6H_6)، تولوين والإكزايلين، والذي يتم الحصول عليه بتقطيره وهي كيماويات ثمينة.

* القار Tar :

يستخدم القار في الآتي:

- في أغراض إنشاء الطرق.
- كوقود في الأفران.
- لاستعادة مختلف الكيماويات من خلال تقطيره، فإن خليط الزفت Creosote , pitch (الكيريوزوت) المنتج هو الوقود المستخدم في الفرن الدوار لتحميص الجير والدولومايت. ينتج منه درجات مختلفة من وقود قار الفحم.

* زفت الفحم (Pitch):

يستخدم كوقود في الأفران. هذا الزفت شبه الصلب يتم خلطه مع الكيريوزوت لتسييله بينما الزفت الصلب (درجة حرارة الليونة أكبر من 100°م) يتم سحقه وحرقه في الفرن.

* لعمل أقطاب الكربون.

* في إنشاءات الطرق.

* كيريوزوت (Creosote) :

يستخدم كوقود بعد خلطه مع الزفت (Pitch). ويسمى الوقود (PCM) Mixture creosote - Pitch أو (CIF200).

- لمقاومة الرطوبة لنقع الخشب تحت ضغط، مثل فلنكات السكك الحديدية، الكمرات الساندة ..الخ.
- فى صناعة الخشب الأبلكاش (Plywood) تضاف (Sunmica) ليكتسب خواص مقاومة للرطوبة.
- كذلك لحفظ الأخشاب (بتغطيتها) ضد الفطريات، السوس..الخ.
- * الفينول : (Phenol) ويستخدم فى الآتى :
- يستخدم الفينول فى صناعة مادة البلاستيك الفينول فورمالدهايد الذى يسمى كذلك الباكالايت ويستخدم كمادة عزل كهربى.
- فى صناعة العطور، ملدنات الكيماويات الفوتوغرافية، المنظفات، وكعامل مساعد فى دباغة الجلود.. الخ.
- فى صناعة المستحضرات الدوائية مثل الأسبرين، الميثيل ساليسيليت.
- فى صناعة العديد من الكيماويات مثل حامض السليسيليك الذى يستخدم فى صناعة الأدوية، الصبغات وحامض البيكريك الذى يستخدم فى صناعة المفرقات.
- فى صناعة حامض أدبيك (Adipic Acid) المستخدم فى صناعة النايلون.
- فى صناعة الراتنجات الفينولية المستخدمة كمواد لصق ومواد حماية للأسطح الخارجية.
- فى صناعة المبيدات الحشرية مثل الفينول (اسمه التجارى)
- * النفثالين : Naphthalene يستخدم فى الآتى :
- فى صناعة المبيدات الحشرية .. الخ وفى صناعة كرات عتة الملابس.
- فى صناعة بيتانافتول المستخدم فى صناعة الصبغات والمستحضرات الدوائية والعطور.
- فى صناعة فثاليك أنهيدريد المستخدم فى صناعة راتنجات البولى إيستر الغير مشبعة التى منها تصنع الخوذات، البلاستيك المقوى، طلاء التغطية للحماية، مواد الالتصاق (Adhesives)، مواد العزل الكهربى..الخ. هذا بجانب أن فثاليك أنهيدريد يستخدم كذلك فى صناعة مواد التليين للبلاستيك ولطاردات الناموس.

- يتم تحويل النفثالين إلى بيتانفتول (B-Naphtol) وذلك بمعالجة (Sulfonation and causticising). بيتانفتول يستخدم كذلك كمضاد للأكسدة للمطاط الصناعي وفي تحضير مساعدات نباغة الجلود.

* بيريدين: (Pyridine)

- يستخدم البيريدين في فصل مختلف المنتجات الكيماوية (حيث أنه يكون مزيج ثابت درجة الغليان Azeotropes مع الماء)، في صناعة مواد التلوين وكذلك في الأغراض الطبية.

* الأنثراين: Anthracene

يستخدم أساساً في إنتاج الصبغات.

* البنزين: يستخدم البنزين في الآتي:

- إنتاج الاستيرين (Styrene) الذي عندما يتبلر ينتج مركب بولستيرين (Polystyrene) الذي هو بلاستيك متعدد الاستخدامات.
- صناعة المطاط الصناعي (Styrene butadiene rubber).
- في صناعة الفينول.
- في صناعة المبيدات DDT، بنزين هكزاكلورايد (BHC).
- في صناعة المنظفات: معظم المنظفات هي عبارة عن مادة كيماوية (Alkyl benzene sulphonate) وكذلك (Do-decyl benzene sulfonate).
- في صناعة النايلون.

* التولوين: (Toluene) يستخدم في الآتي:

- في صناعة مواد الفوم مثل البولي يوريثين (Polyurethanes).
- في صناعة الصبغات، الملينات (Plasticisers)، المستحضرات الدوائية، الفينول، حامض البنزويك، Di-isocyanate (المستخدم في صناعة البولي يوريثين)، البنزين.. الخ.
- كمذيب ومخفف في طلاءات التغطية.
- في صناعة المفرقات (TNT).

* إكزايلين: (Xylene)

- يستخدم كمذيب للبويات، وفي المستحضرات الدوائية.. الخ. يمكن تحويله إلى التولوين والبنزين لاستخدامات تالية.

الفصل الرابع عشر

قولة الوقود

14

قولة الوقود الصلب :

القولة تتكون من تسليط الضغط على كتلة من حبيبات بإضافة أو بدون إضافة مادة رباط وتحويلها إلى كتلة متماسكة. هذه المنتجات تسمى القوالب بمادة الرباط أو بدون مادة رباط. القولة تحول الوقود الصلب متدنى القيمة إلى واحد من أعلا النوعيات. نشارة الخشب، الفحم الخشبي (فحم المستنقعات Peat)، اللجنيت، رماد الفحم.. الخ. يمكن تحويلها إلى قوالب بأبعاد مناسبة، والشكل والقوة المناسبة واستخدامها كوقود منزلي أو صناعي.

قولة اللجنيت:

تستخدم القولة على نطاق واسع في حالة اللجنيت. بسبب نوعية البناء الضعيف للجنيت، فإن كميات كبيرة يتم استعادتها في شكل حبيبات دقيقة (Fines) عند استخراجها من المنجم. هذا بالإضافة إلى القطع الكبيرة تتفكك إلى الدقيقة بعد الجفاف الهوائي. لذلك فإن القولة تعتبر ضرورة أساسية في حرق اللجنيت في الأفران المنزلية وأفران الإشعال الآلي. ولكن احتراق الوقود المطحون كما في محطات الطاقة الحرارية لا يحتاج إلى هذه الخطوة التحضيرية.

ليست هناك حاجة لمادة رباط عند قولة اللجنيت ويكفي ضغط منخفض نسبياً للحصول على الاندماج للحبيبات.

قولة اللجنيت تتضمن طحنه، وتجفيفه وضغطه. تكوين القوالب الجيدة يتطلب أن تكون الحبيبات ذات تجانس معين بالنسبة للحجم والمحتوى المثالي من الرطوبة بحيث أن الحبيبات يمكنها الاقتراب والتلاصق من بعضها والسماح لقوى الالتحام والتماسك (Cohesive forces) لتقوم بدورها وذلك عند تسليط الضغط الخارجي. في أحد مصانع قولة اللجنيت، يتم طحن اللجنيت إلى حجم 250 مليمتراً في مطحنة الريشة أو السيف (Blade crusher) وتخزينه في مخزن الوقود. يتم بعد ذلك طحنه إلى أقل من 50 مليمتراً في مطحنة الدحرجة الأسطوانة (Roller crusher) وأخيراً على أقل من 8 مليمتراً في مطحنة المطرقة (Hammer Mill). اللجنيت المطحون والرطب (الرطوبة

50%) يتم تجفيفه في مجفف البخار بالأنبوب الدوار إلى محتوى من الرطوبة 10%. التفريغ من المجفف الدوار له حجم حبيبات أقل من 6 ملليمتر. قبل عمل التجفيف النهائي، فإنه يحتاج إلى المعالجة المسبقة والتي تشمل الغربلة في المنخل ثم إعادة تجفيف الجزء الخشن. المادة التي تم معالجتها مسبقاً يتم طحنها إلى أقل من 1 ملليمتر في مطحنة المطرقة ثم يتم تحويلها إلى الطوب بالمرور خلال ضواغط رباعية البثق (Quadruple Extrusion Presses) عند ضغط حوالى 1000 كجرام/سم². لا يتم استخدام مادة لصق ودرجة الحرارة المفضلة للقولبة هي 70°م. التبريد للجنيت الجاف يتم أثناء النقل من المجفف إلى الضاغط بواسطة ناقل. درجة الحرارة ترتفع أثناء عملية الضغط. من الضروري السماح بالتبريد بعد الخروج من الضاغط.

يمكن كربنة طوب اللجنيت عند 650-700°م. وبعد التبريد، يتم غربلة الطوب المكربن في منخل 10 ملليمتر. الأحجام الكبيرة تباع تحت اسم (Leco). والأحجام الصغيرة تستخدم كوقود في الصناعة.

قولبة الفحم البيتوميني:

الفحم الدقيق (Fine) يتم إنتاجه بكميات كبيرة أثناء عملية استخراج من المنجم. قبل عملية حرق الوقود المطحون فإن هذا الفحم الدقيق يمكن حرقه في الأفران فقط بعد القولبة. تستخدم عملية القولبة لفحم ذلك لأن الاستخراج الميكانيكي للفحم ينتج عنه دقائق وتقنية حرق الوقود المطحون ليست مناسبة في الأفران المنزلية وفي الأفران الصغيرة المستخدمة في الصناعة.

قولبة الفحم البيتوميني بدون مادة رباط تعتبر عملية صعبة حيث يلزم ضغط أعلا وحجم حبيبات أصغر مقارنة بحالة اللجنيت. مادة الرباط المستخدمة يمكن أن تكون قار الفحم، زفت البيتوميني البترولى. العملية كلها تتكون من عمليات التجفيف والطحن للفحم، خلطة مع مادة الرباط، تسخين الخليط، والضغط على قوالب وتبريد القوالب قبل التصريف النهائي. محتوى الفحم الجاف من الرطوبة يظل عند 2 - 4%. عادة يتم طحن القار مع الفحم الجاف. حجم حبيبات الفحم المطحون حوالى 80% أقل من 0.5 ملليمتر، 93% أقل من 0.88 ملليمتر. محتوى القار حوالى 7-8% من الفحم. درجة حرارة الخليط تظل عند درجات قليلة خلال نقطة الليونة لمادة الرباط قبل التعبئة في المكبس. ضغط القولبة هو عادة 150 كجرام/سم². نوعية القوالب تتوقف على طبيعة الفحم وخواص مادة الرباط والطريقة المحددة التي تمت بها مختلف العمليات.

تم تطوير كثيراً من عمليات القوالب بدون مادة رباط. حيث يؤخذ فى الاعتبار عوامل اقتصادية. تقنية القوالب على الساخن تتكون من التسخين المسبق لخليط الفحم المحتوى على واحد أو أكثر من الفحم اللازن (الذى يتحول إلى الكوك إذا سخن بمعزل عن الهواء Coking coal) إلى درجة حرارة فى المجال البلاستيكي ثم دمج الكتلة. الفحم الذى تم تطريته "Softened" يعمل كمادة رباط وضغط القوالب المطلوب يكون أقل كثيراً مقارنة بعمليات القوالب الأخرى بدون مادة رباط للفحم البيتومينى.

الكوك المشكل/ كربنة القوالب: (Formed coke /carbonized briquettes)

يتم كربنة قوالب اللجنيت والفحم البيتومينى لإنتاج كتل وقود غير منتجة للدخان وبدائل للكوك الميتاليرجى. صناعة القوالب المكربنة يتطلب مرحلة إضافية فوق وبعد تلك اللازمة لعملية التكوين التقليدية. ومع ذلك، العملية تمكن من إنتاج مادة شبيهة بالكوك (من فحم اللجنيت، دون البيتومينى، البيتومينى الغير مكوك) والذى يسمى الكوك المشكل (Formed coke).

يوجد كثيراً من العمليات لإنتاج القوالب المكربنة. فى أحد المنتجات يتم أولاً إنتاج قوالب اللجنيت بدون مادة رباط ثم الكربنة فى وحدة ذات ثلاث غرف للكربنة عند درجة الحرارة المنخفضة. درجة حرارة الكربنة تتراوح ما بين 500°م إلى 850°م طبقاً لاستخدام المنتجات كوقود منزلى أو صناعى. درجة الحرارة العالية تقلل من المواد المتطايرة وتزيد كثيراً من قوة القالب. القوالب المستهدفة فى إنتاج الوقود الميتاليرجى تصنع عند ضغوط مرتفعة والتى قد تصل إلى 2000 كجرام/سم² فى ضواغط الدحرجة الحلقية (Ring-roll). القوالب تكون عرضة لتغير الشكل، والتفتت إلى قطع أثناء الكربنة. معدل التسخين أثناء الكربنة هام جداً. فى حالة قوالب الفحم، كمية زفت القار يجب أن لا يتكون زائدة والفحم عالى التكوين يحتاج معالجة مسبقة مثل الأكسدة أو الكربنة الجزئية قبل صناعة قوالب الطوب منه.

تقنية قوالب الطوب تم استخدامها كذلك لإنتاج كتلات من الوقود مع واحد أو كل من خام الحديد والجير. لمنتجات "Ferrocoke" و "Fluxed coke" تفيد فى عملية إنتاج الحديد.

الباب الثاني

2

الوقود السائل

الفصل الخامس عشر

البتـرول

15

أصل ومكونات وتصنيف البترول:

البترول (أو زيت الصخر) هو زيت يوجد طبيعي بلون بني إلى اسود محتويًا على كثير من الهيدروكربونات ويوجد تحت القشرة الأرضية في اليابسة أو تحت مياه البحر. يتم الحصول عليه من الأرض إما بالتسرب الطبيعي أو بآبار الحفر إلى أعماق مختلفة. إما أن يتم تدفق زيت البترول إلى الخارج بسبب ضغط الغاز تحت سطح الأرض أو أن يتم بالضخ الميكانيكي في حالة آبار الحفر.

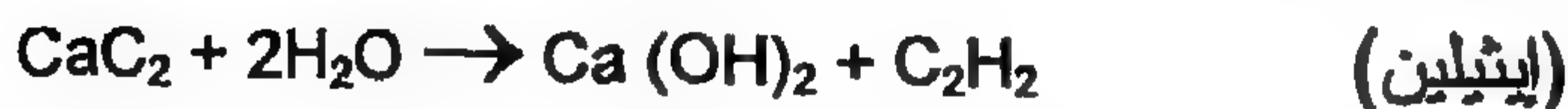
أصل البترول :

رغم العديد من النظريات التي تشرح تكون البترول، إلا أنه يوجد ثلاث فقط مقبولة وهي:

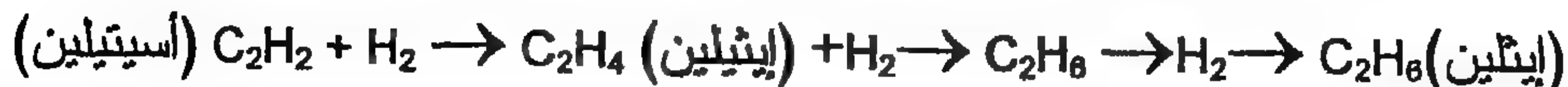
* نظرية الكربيد : (Carbide theory)

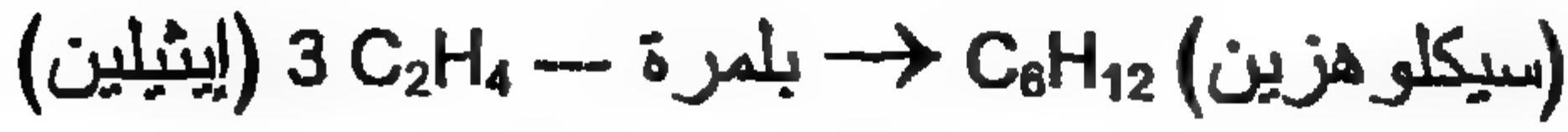
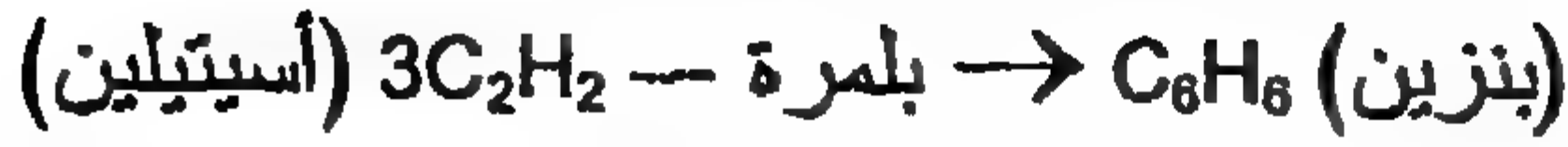
طبقاً لهذه النظرية، فإن الهيدروكربونات الموجودة في البترول قد تكونت نتيجة لفعل الماء أو الكربيدات الغير عضوية. الكربيدات الغير عضوية بالتالي تكونت بتفاعل المعدن والكربون تحت ضغط مرتفع ودرجة حرارة عالية داخل الأرض.

(كربيد الكالسيوم) CaC_2



تلك الهيدروكربونات المنخفضة يحدث لها عندئذ هدرجة وبلمرة لإنتاج أنواع مختلفة من الهيدروكربونات (Aromatics , Paraffins , cycloparaffins).





رغم هذا فإن هذه النظرية قد فشلت في شرح الحقائق التالية:

- وجود مركبات النيتروجين والكبريت.
- وجود الكلوروفيل، و (Haemin)
- وجود مركبات ذات النشاط البصري

نظرية إنجلر : (Engler theory)

طبقاً لتلك النظرية، يكون البترول من أصل حيواني. لقد اقترح إنجلر أن البترول يتكون نتيجة تآكل وتحلل الحيوانات المائية تحت الضغط العالي ودرجة الحرارة المرتفعة. غاز ثاني أكسيد الكبريت المتصاعد من البراكين بجانب قتل الأسماك والكائنات الحيوانية البحرية الأخرى التي تموت بساحل البحر وكذلك الكائنات الحيوانية التي تتجمع بجانب البراكين. بعد مئات السنين، فإن تلك الكائنات الحيوانية تبدأ في التحلل تحت تأثير الضغط العالي ودرجة الحرارة العالية لتكوين البترول.

نظرية إنجلر تؤيدها الحقائق التالية:

- التحلل التدميري التجريبي لزيت السمك ودهون بعض الحيوانات المائية الأخرى تحت الضغط العالي ودرجة الحرارة المرتفعة نتج عنه منتج مشابه للبترول الطبيعي.
- وجود الماء شديد الملوحة (Brine) أو مياه البحر مع البترول.
- وجود مركبات النيتروجين والكبريت.
- وجود مركبات ذات نشاط بصري.
- وجود حفريات (بقايا الحيوانات أو النباتات التي ماتت منذ زمن بعيد) في منطقة البترول.

رغم ذلك فإن تلك النظرية قد فشلت في تحليل وجود الكلوروفيل (المادة الخضراء في النبات) في البترول. وكذلك لم تشرح وجود رواسب الفحم قريباً من حقول البترول.

النظرية الحديثة :

طبقاً للنظريات الحديثة يعتقد أن البترول قد تكون بتحلل الحيوانات البحرية وكذلك للكائنات النباتية للغابات ما قبل التاريخ أى أنه من أصل حيوانى ومن أصل نباتى كذلك. يعتقد أنه بسبب بعض الثورات البركانية، فإنه تم ردم تلك الغابات ما قبل التاريخ والحيوانات البحرية تحت القشرة الأرضية. نتيجة الضغط المرتفع ودرجة الحرارة العالية لمدة زمنية طويلة داخل الأرض، فإن المادة البيولوجية تحللت إلى البترول. النظرية الحديثة تشرح وجود الماء المالح (Brine) والفحم قريباً من البترول. وجود الماء على الملوحة تم شرحه على أساس الأصل الحيوانى بينما وجود الفحم تم شرحه على أساس الأصل النباتى. وهى تشرح كذلك وجود مركبات S, N، الكلوروفيل والمركبات ذات النشاط البصرى.

مكونات البترول:

المكونات التقليدية للبترول بالوزن هى كالتى :

هيدروجين = 11 - 15%

كربون = 84 - 87%

نيتروجين = 0.1 - 1.5%

كبريت = 0.1 - 3%

أكسجين = 0.3 - 1.8%

المكونات الرئيسية للبترول هى الهيدروكربونات وهى:

(paraffins, Naphthenes, Aromatics, olefins-etc)

هذا بجانب كميات صغيرة من مركبات الكبريت والنيتروجين والأكسجين لمكونات وبعض المركبات الغير عضوية والمعادن (آثار من الفاناديوم والبلاتين). مركبات الكبريت التى وجدت فى البترول هى كبريتيد الهيدروجين (H_2S)، مركبات Mercaptans, Thiophenes. يوجد الأكسجين فى شكل متحد فى الكحولات، الفينولات، الراتنجات والأحماض العضوية الموجودة فى البترول. مركبات النيتروجين تشمل Pyroles, quinolines, pyridine.. الخ. المركبات الغير عضوية الموجودة فى البترول هى الأملاح والطفل والرمال.. الخ.

الكشف عن التراكبات البترولية:

التراكبات البترولية يتم الكشف عنها إما بالفحص المباشر (Visual) أو بالطرق الجيوفيزيائية أو الجيولوجية أو الحفر. الفحص المباشر يشمل فحص تسربات البترول عند سطح الأرض.

الطريقة الجيوفيزيائية تشمل قياس الكثافة، اللدونة، والخواص المغناطيسية والكهربائية للصخر في القشرة الأرضية والتي يتم رسم الاستنتاج عن وجود تراكبات البترول في ذلك المكان من عدمه.

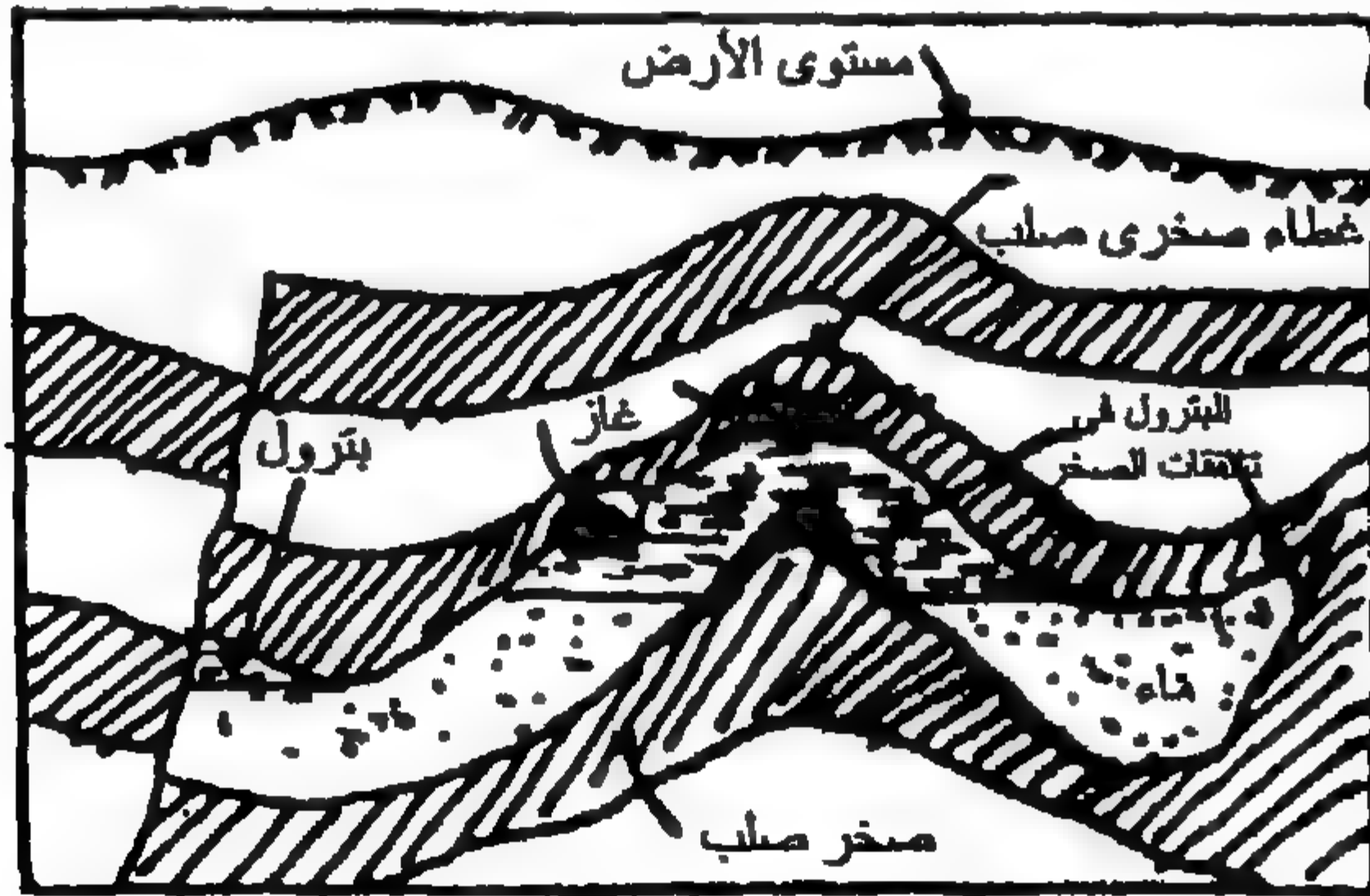
الطريقة الجيولوجية تشمل قياس عمر وطبيعة الصخر داخل القشرة الأرضية والذي يعطى فكرة عن تراكبات الزيت.

الحفر في القشرة الأرضية هو الاختبار الأخير عند إثبات التراكبات البترولية بأى من الطرق السابقة.

إنتاج البترول:

غالباً ودائماً ما يوجد البترول مع الغاز الذي يسمى الغاز الطبيعي. بعد الحفر في القشرة الأرضية فإن كلاً من الغاز الطبيعي وزيت البترول يتدفق إلى أعلا خلال ماسورة تحت ضغط أولى. عند انخفاض ضغط الزيت، فإنه عندئذ يتم سحب تراكبات الزيت إما بالمضخات أو بالضغط الناتج عن حقن الغاز المضغوط أو الماء تحت ضغط مرتفع خلال ماسورة في ثقب بجانب ماسورة رفع الزيت بحيث يمكن أن يتدفق إلى الخارج.

عند وجود كلاً من الزيت والغاز في بئر الزيت فإنه يسمى البئر الرطب (Wet well) وإذا كان يحتوى على الغاز فقط فإنه يسمى البئر الجاف (Dry well). مخطط لتكوين خزان الزيت داخل القشرة الأرضية موضح في الشكل (29).



شكل رقم (29) تجميع البترول ما بين الماء والصخر الصلب

الطبقة الصخرية العليا الصلبة والسفلى الصلبة، كلاهما غير مسامي لكل من الزيت والغاز. الأبحاث الجيولوجية أوضحت أن البترول لم يتكون في تلك التجمعات الزيتية (Pools) حيث توجد الآن. تراكبات البترول الخام تكونت قريباً من شواطئ

البحار، ولكن نشاط الماء المحيط أزاح بالتدرج مكان تلك التجمعات الزيتية. بعد فترة من عدة قرون، دفع الزيت خلال طبقات من الصخر المسامي حتى تم احتجازه تحت غطاء من الصخر الصلب. هذا جعل من المستحيل هروب الغاز أو الزيت والماء حافظ على عامود المياه تحت الضغط.

لحفر بئر الزيت فإن نظام الحفر الدوار يستخدم مبدأ الطحن أو القطع باللي (Torsional Grinding or cutting). تجهيزات أو معدات الحفر (Rig) تتكون من أربعة أجزاء رئيسية وهي (أ) مرفاع أو برج الحفر (Derrick) وهو منشأ من الصلب طويل ومزود بجهاز الرفع (Hoisting Gear) لرفع وخفض معدة الحفر (ب) عامود الحفر (Drill column) أو الساق (Stem) وهذا يتكون من المقطع الرئيسي لمواسير الصلب (ماسورة الحفر) حيث نهايتها السفلية تكون ماسورة ثقيلة إلى حد ما (جلبية ربط المثقاب بحبل أنابيب الحفر - أو طوق المثقاب Drill collar) التي ترتبط بها لقمة الحفر (Bit) (جـ) آلية الدوران عند الطرف العلوي لعامود الحفر أى عند السطح، ويكون قضيب مفرغ ذو مقطع مربع أو مستطيل (جذع الدوران المضلع فى آلة الحفر Kelly أو Grief stem)، وهذا ينزلق خلال ثقب مربع أو مستطيل فى الماكينة (طبلية الحفر الدوارة Rotary table) التى توفر الحركة الدورانية (د) نظام تدوير الطفلة - عند قمة جذع الدوران المضلع فى آلة الحفر يوجد ما يسمى الدوار (Swivel) الذى خلاله يمر الطفل الرقيق (سائل الحفر) من خرطوم مرن، النصف السفلى للدوار يدور مع جزع الدوران المضلع فى آلة الحفر (Kelly) بينما القمة لا تدور، ومهما يكون الخرطوم المرن متصلاً. الجزء العلوى للدوار يكون متصلاً كذلك بآلية الرفع. آلية الرفع يتم التحكم فيها من رصيف العمل المبنى خلال برج الحفر (Derrick) فوق منسوب سطح الأرض. يتم ضخ الطفلة إلى أسفل ماسورة الحفر خلال ثقب لقمة الحفر (Bit) وتعود إلى مقطع الطلمبة خلال فاصل محيطى ما بين ماسورة الحفر وحوائط ثقب الحفر. يلزم دوران كفو للطفلة وذلك لسرعة حفر بئر الزيت. سائل الحفر يقوم بأربع مهام رئيسية وهى:

- أ- تطويق لقمة الحفر.
- ب- دفع تربة التقطيع إلى الخارج.
- ج- تثبيت وحماية حائط الحفر من الانهيار بالضغط الهيدروليكي.
- د- اختراق الصخر المسامي لتكوين لحام من طبقة الطفلة ومنع هروب الزيت أو الغاز خلال المسام والشقوق.

طفل الحفر عبارة عن عوالم الطفل الهلامى مع إضافات للتحكم فى اللزوجة الحفر الرئيسى (Main boring) يكون بقطر 20 إلى 30سم والعمق قد يتراوح ما بين 1.5 - 4.5 كيلو متر. كذلك تم حفر آبار تزيد عن 7.5 كيلو متر كذلك توجد آبار ضحلة إلى حد ما. كل البئر يكون مزوداً بقيسون (أى غلاف خارجى) من مواسير الصلب حتى طبقة الإنتاج. هذا يمنع انهيار حوائط ثقب الحفر ويضمن عدم وصول سوائل غريبة ودخولها إلى البئر. مواسير الصلب تكون معلقة من رأس البئر حتى الصخر الحامل للزيت وتزود بمحبس تحكم وماسورة خروج عند رأس البئر.

الطبيعى أن يكون الزيت تحت ضغط فى تراكبات الزيت. مصدر الضغط يمكن أن يكون كم من الغاز المضغوط فوق الزيت أو كتلة مائية تحت الزيت. هذه الضغوط تسبب تدفق الزيت نحو قدم البئر ثم التوجه إلى أعلا خلال المواسير نحو السطح (التدفق الطبيعى). عندما يكون ضغط الزيت منخفضاً أو أنه يهبط مع الإنتاج، فإن الرفع يتم بدفع غاز ذو الضغط العالى خلال الفاصل المحيطى ما بين القيسون والماسورة أو بتوفير تجهيزه ضخ مناسبة عند الطرف السفلى للأنايب (Tabing). طريقة أخرى للاستعادة الثانية للزيت هى بالإفاضة أو الغمر بالماء (Water flooding) حيث يتم الحقن نحو الخزان الصخرى خلال آبار منفصلة على محيط حقل البترول. الإنتاج الكلى من كل بئر يتم دفعه خلال مواسير نحو محطة التجميع. الغاز يتم فصله بتوجيه السائل مقابل عوائق (Baffles) فى أوعية ضغط أسطوانية.

الماء والمواد الصلبة يتم فصلها إما بالترسيب فى خزانات أو بالطرد المركزى. الغاز يسمى الغاز الطبيعى الرطب، ويتم معالجته بعمليات متعاقبة (Processed) لاستعادة الجازولين الطبيعى ويرسل الخام (Crude) إلى وحدة التكرير (Refinery).

المعالجة المسبقة لزيوت البترول عند حقل البترول وقبل تكريره:

عند خروج كلاً من زيت البترول والغاز من حقل البترول فإنه يتم فصلهما. الغاز الطبيعى يتم ضغطه لتسييله حيث يستخدم كوقود فى الاستخدامات المنزلية للتدفئة وفى الصناعة. زيت البترول يتم تحريره من الماء والرواسب والأملاح الموجودة فيه. ثم تحريره من الغازات المذابة بعملية تسمى التثبيت (Stabilization). بعد ذلك يرسل الزيت إلى وحدة التكرير للفصل إلى مختلف المنتجات البترولية أساساً بالنقطير وبالعمليات الإضافية.

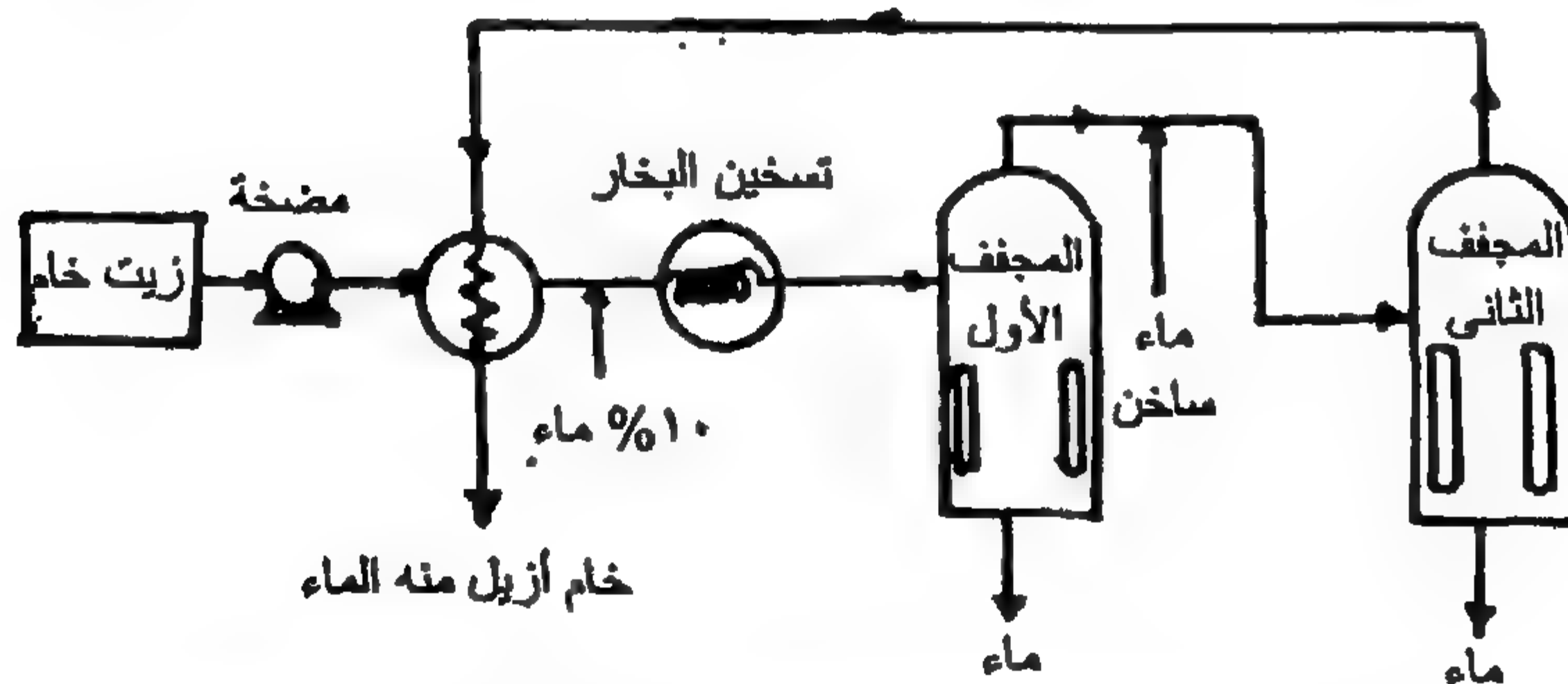
خام زيت البترول عند خروجه من البئر يمكن أن يحتوى على ماء حتى 25%، وأملاح (NaCl , CaCl_2 , MgCl_2).. الخ حتى 2000 إلى 5000 ملجرام فى اللتر

وصوديوم حتى 1 - 1.5%. لتكرير خام زيت البترول فإنه يجب أن يكون محتوى الأملاح فيه أقل من 50 ملجرام/لتر والماء أقل من 0.3%. زيادة الماء في الخام تتطلب حرارة زائدة لتكريره (لتقطيره)، زيادة في تكاليف نقله، ويكون مستحلب الذي يمتص مواد مثل الراتنجات (وهذا يتطلب مواد تكسير المستحلب). الملح في الزيت الخام يسبب تكوين القشور (Scaling) والتآكل ويعمل على خفض معامل الانتقال الحراري أثناء عملية التصنيع. للرواسب الموجودة في الخام تسبب البرى بالاحتكاك وترسيب القشور.

في الطريقة الميكانيكية تفصل المكونات من الزيت الخام، فإنه يتم تعريضه للطررد المركزي، الترشيح والترسيب بعد التسخين إلى 120-160 م عند 6-8 ضغط جوى. في الطريقة الكيميائية الطبيعية تضاف عوامل تكسير المستحلب. ولكنها مكلفة وتسبب تآكل وتكوين حماة.

في الطريقة الكهربائية لإزالة المياه من الزيت الخام (المستخدمة على نطاق واسع في روسيا وأمريكا)، يضاف 10% ماء إلى الخام ثم التسخين قبل المرور خلال مزيل الماء (Dehydrator) الذي له لوحين من المعدن متحدى المركز كأقطاب حيث يتم فيهم تمرير 30000 فولت لفصل الماء من الخام. الشكل (رقم 30) مخطط للإزالة الكهربائية للماء من الخام.

في روسيا تستخدم مزيلات الماء اسطوانية ذات كفاءة فصل عالية.

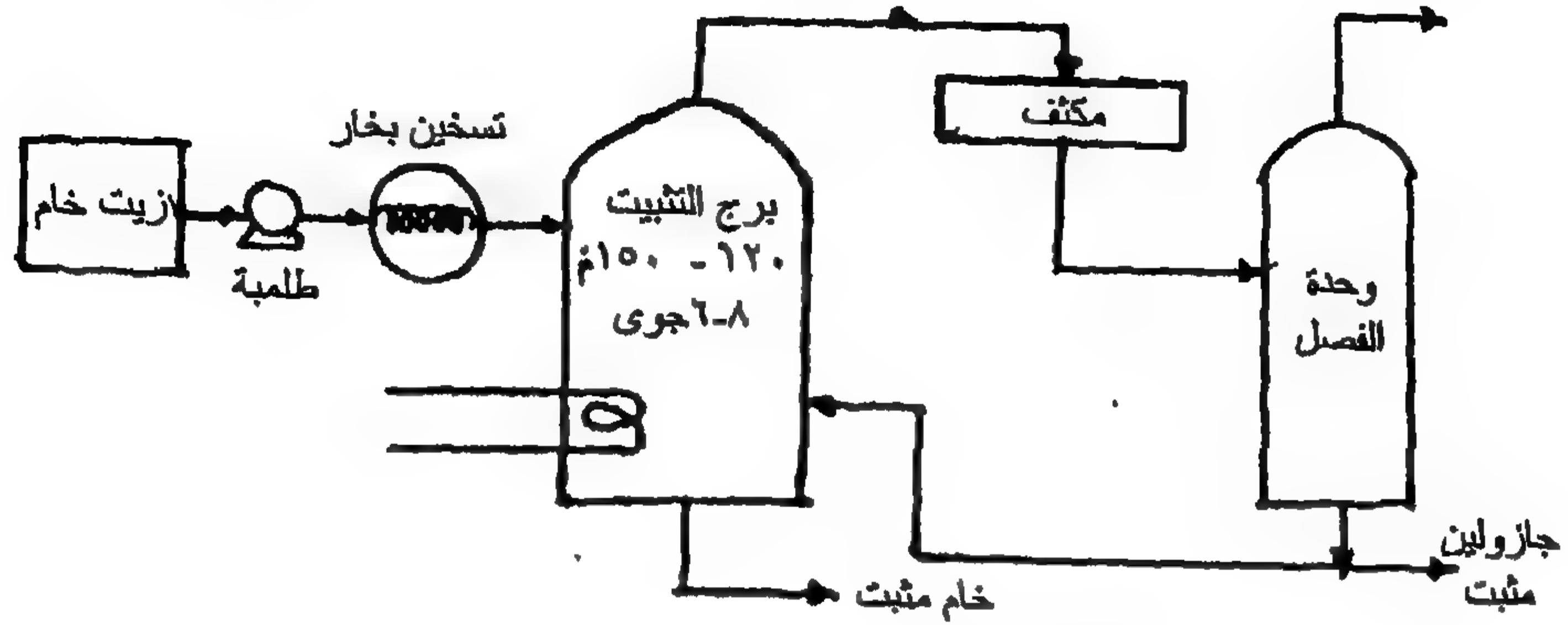


شكل رقم (30) مخطط الإزالة الكهربيه للماء من الزيت الخام

تثبيت الزيت الخام :

إزالة الغازات من الزيت الخام بالتسخين تسمى التثبيت (Stabilization). الغاز المصاحب للزيت الخام يجب إزالته بتجنب فقد التنفس (Breathing loss) والذي يعنى به فقد الجازولين في حالة عدم إزالة الغاز من الزيت في مرحلة ما قبل التقطير.

يحدث فقد التنفس بسبب التغيرات في الرطوبة العادية للهواء والتغير في درجة حرارة الليل والنهار أثناء ملء وتفريغ خزانات الخام. فقد التنفس هو حوالى 0.4 - 0.75 كجرام/م³ للخزان في الشهر. مخطط تثبيت الزيت الخام موضح في الشكل رقم (31)



شكل رقم (31) تثبيت الزيت الخام

نقل الزيت الخام :

معظم الزيت الخام يتم نقله من حقول الزيت إلى مصانع التكرير بواسطة خطوط المواسير. ولكن يمكن أن يتم نقله بالسكك الحديدية في عربات الخزانات، وفي المركبات بالخزانات. وفي السفن البحرية حيث تستخدم في نقل الزيت بين القارات. أرخص طريقة لنقل الزيت والغاز هي خلال خطوط المواسير.

تصنيف البترول :

طبقاً لطبيعة الهيدروكربونات الموجودة يتم تصنيف البترول كالاتى:

1. زيت بترول الخام البارافيني (Paraffinic)

2. زيت بترول الخام النفثيني (Naphthenic)

3. زيت خام (أروماتيك) أسفلتي (Asphaltic)

زيت خام مخلوط محتويًا على مكونات بارافينية، نفثينية، أسفلتية.

1- البارافينات (Paraffins): لها معادلة التركيب الكيماوى (C_nH_{2n+2}) وهى

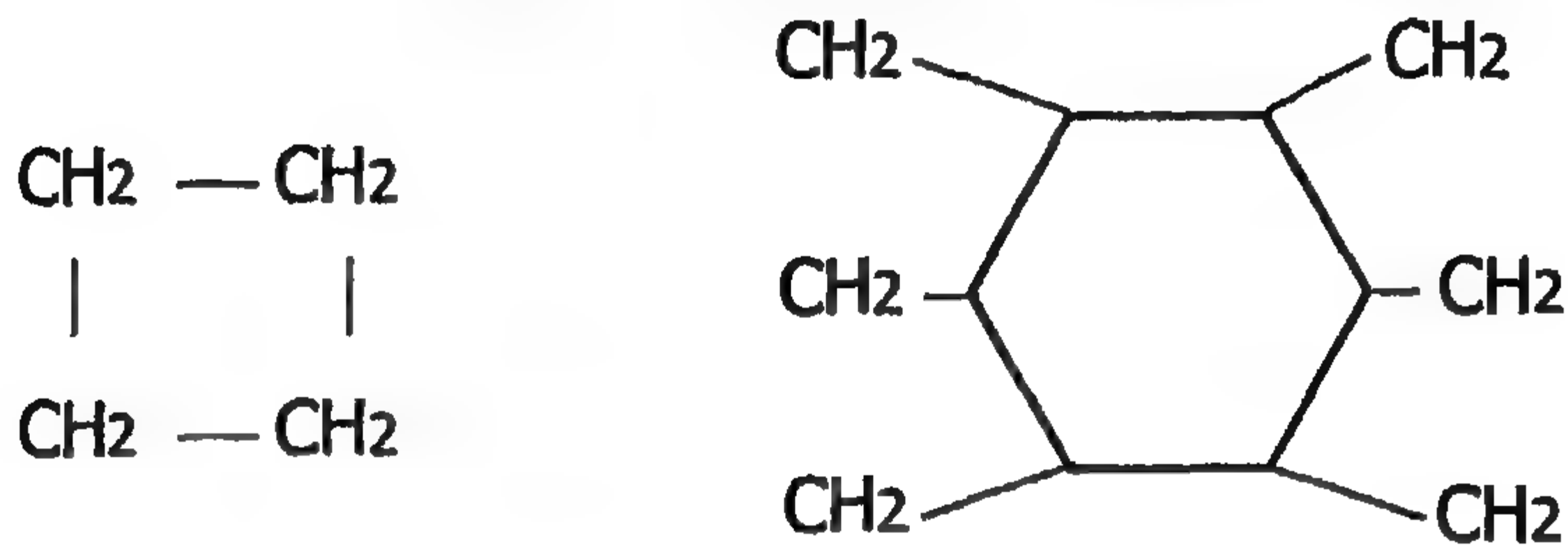
هيدروكربونات مشبعة (حيث $n = 1$ إلى 25) مثل الميثان (CH_4) ، البروبين (C_3H_8) ، البنزين (C_6H_6) ، الخ، عندما تكون $n = 1$ إلى 5 عندئذ المكونات تكون

غازات مثل البيوتين C_4H_{10} ، حيث $n = 5$ إلى 15 تكون المكونات سائلة مثل $C_{10}H_{22}$

(ديكين)، حيث $n = 16$ وأعلى عندئذ تكون المكونات صلبة/ شبه صلبة مثل $C_{17}H_{36}$ (مادة شمعية)

2- النفثينات (Naphthenes): لها معادلة التركيب الكيماوى (C_nH_{2n}) وهى مركبات حلقية مشبعة. حيث $n = 1$ إلى 9 مثل

C_4H_8 (سيكلو بيوتين)، C_6H_{12} (سيكلو هكسين) .. الخ

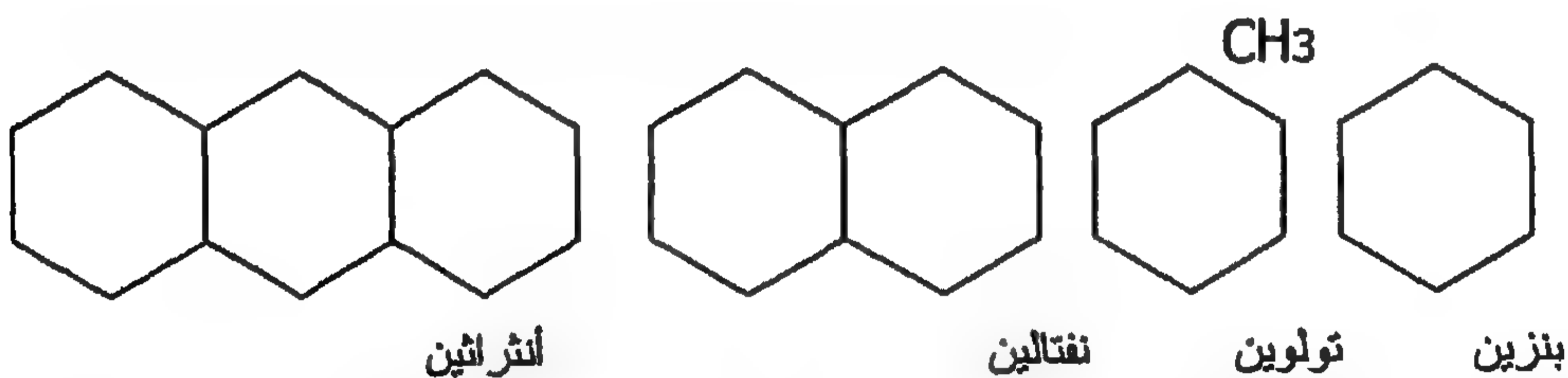


سيكلو - بيوتين

(سيكلوهكسين)

مجموعة هيدروكربونات أخرى لها معادلة التركيب الكيماوى العامة (C_nH_{2n}) ولكن السلسلة المستقيمة بدلاً من البناء الحلقى كما فى حالة النفثينات. وتسمى الأولوفين (Olefins) مثل الإيثيلين (C_2H_4) ، البروبيلين (C_3H_6) ، البيوتيلين (C_4H_8) .. الخ

3- الأروماتيك (Aromatics): لها المعادلة العامة للتركيب الكيماوى (C_nH_{2n-6}) ($n \geq 6$) تحتوى على 6 ذرات كربون فى شكل حلقية سداسية وهى مركبات حلقية غير مشبعة مثل.



أنثراين

نفتالين

تولوين

بنزين

الهيدروكربونات السفلى فى تلك المجموعات هى عموماً غازات، المتوسطة تكون سوائل والعالية تكون صلبة/ أو شبه صلبة.

التقسيم السابق لمجموعة الخام بنى على مبدأ أن طبيعة المتبقى تحدد طبيعة كل الخام والذي هو ذو صلاحية محدودة. كذلك فإن تجميع معظم الخام تحت أساس الخلط يعطى صورة غير تامة. هذه الاعتبارات قد أدت إلى تطوير تقسيم (Lane and Garton) الذى هو الأكثر استخداماً والذي فيه يتم استعادة قسمين عشوائياً

من الخام على أساس مجال الغليان و (أ) 250-275°م عند الضغط الجوى (ب) 275-300°م عند ضغط 40 ملليمتر زئبق. الأول يسمى مصطلح القسم (1) والآخر مصطلح القسم (2). كل قسم ينقسم على البارافين (Paraffin)، متوسط أونفتين (Naphthene) طبقاً للجاذبية النوعية، والخام يقسم على طبيعة مصطلح الأقسام كما هو موضح فى الجدول التالى:

جدول (15/1) تقسيم البترول طبقاً لـ : (Lane , Garton)

الدرجة	مصطلح قسم جاذبية نوعية (1)	مصطلح قسم جاذبية نوعية (2)
	15.5°/15.5°C	15.5° / 15.5°C
بارافين (Paraffin)	0.8251 ≥	0.8762 ≥
بارافين - متوسط	0.8251 >	0.8762 - 0.934
بارافين - نفتين	0.8251 >	0.934 >
مادة متوسطة	0.8602 - 0.8251	0.934 - 0.8762
متوسط - بارافين	0.8602 - 0.8251	0.8762 >
متوسط - نفتين	0.8602 - 0.8251	0.934
نفتين	0.8602 <	0.934 <
نفتين - بارافين	0.8602 <	0.8762 >
نفتين - متوسط	0.8602 <	0.934 - 0.8762

باتباع هذا النظام فإن الزيت الخام يسمى الخالى من الشمع (Wax free) أو الحامل للشمع (Wax Bearing) طبقاً لنقطة الندى لمصطلح القسم (2)، إذا كانت أقل أو أكثر من (-15°م) على التوالى. لقد وجد (لين وجارتون) أن 85% من الخام المختبر يقع فى ثلاث درجات بسيطة وهى البارافين، الوسيط أو النفطين. كلا من بارافين - نفتين أو الوسيط نفتين كانت من الخامات التى ليس لها وجود.

تقسيم (لين وجارتون) هو تحسين لتقسيم أربع مجموعات فيما هو معروف أن نوع من الهيدروكربون قد يسود فى جزء والآخر قد يسود فى جزء آخر. ولكنه يميز طبيعة قسمين فقط بطريقة استخدام بيانات الجاذبية النوعية. يكون من الضرورى دراسات تفصيلية أكثر وذلك للتمييز الكامل للخامات.

خواص الخام البارافينى والأسفلتى:

Characteristics of parffinic and asphaltic crude:

هذين النوعين من الخام ينتجان منتجات ذات مواصفات وخواص وإنتاجية مختلفة. خواص خام النفطينيك (Naphthenic) هو متوسط ما بين ذلك للبارافين ولخام الأسفلتى.

جدول (15/2) خواص وإنتاجية الخام البرافيني والأسفلتي

الخواص والإنتاجية	الخام البارافيني	الخام الأسفلتي
الكثافة	منخفضة	مرتفعة
إنتاجية الجازولين (بنزين السيارات)	مرتفعة	منخفضة
الرقم الأوكتينى. (نوع) الجازولين	منخفضة	مرتفعة
المحتوى من الكبريت	منخفض	مرتفع
نسبة الهيدروجين / الكربون	مرتفعة	منخفضة
نقطة الدخان (نوعية) للكبروسين	مرتفعة (أفضل)	منخفضة
رقم سيتين (Cetane No.) نوعية الديزل	مرتفعة	منخفضة
نقطة التجمد لزيت الوقود (المازوت)	مرتفعة	منخفضة (أفضل)
إنتاج المزلقات	مرتفع	منخفض
مؤشر اللزوجة لزيت التزليق	مرتفع (أفضل)	منخفض
إنتاجية المادة الشمعية	مرتفع	منخفض
إنتاجية البيتومينى / الأسفلت	منخفض	مرتفع
الرائحة	حلوة	نفاذة
اللون	خفيف	داكن

مكونات البترول : (Constituents of petroleum)

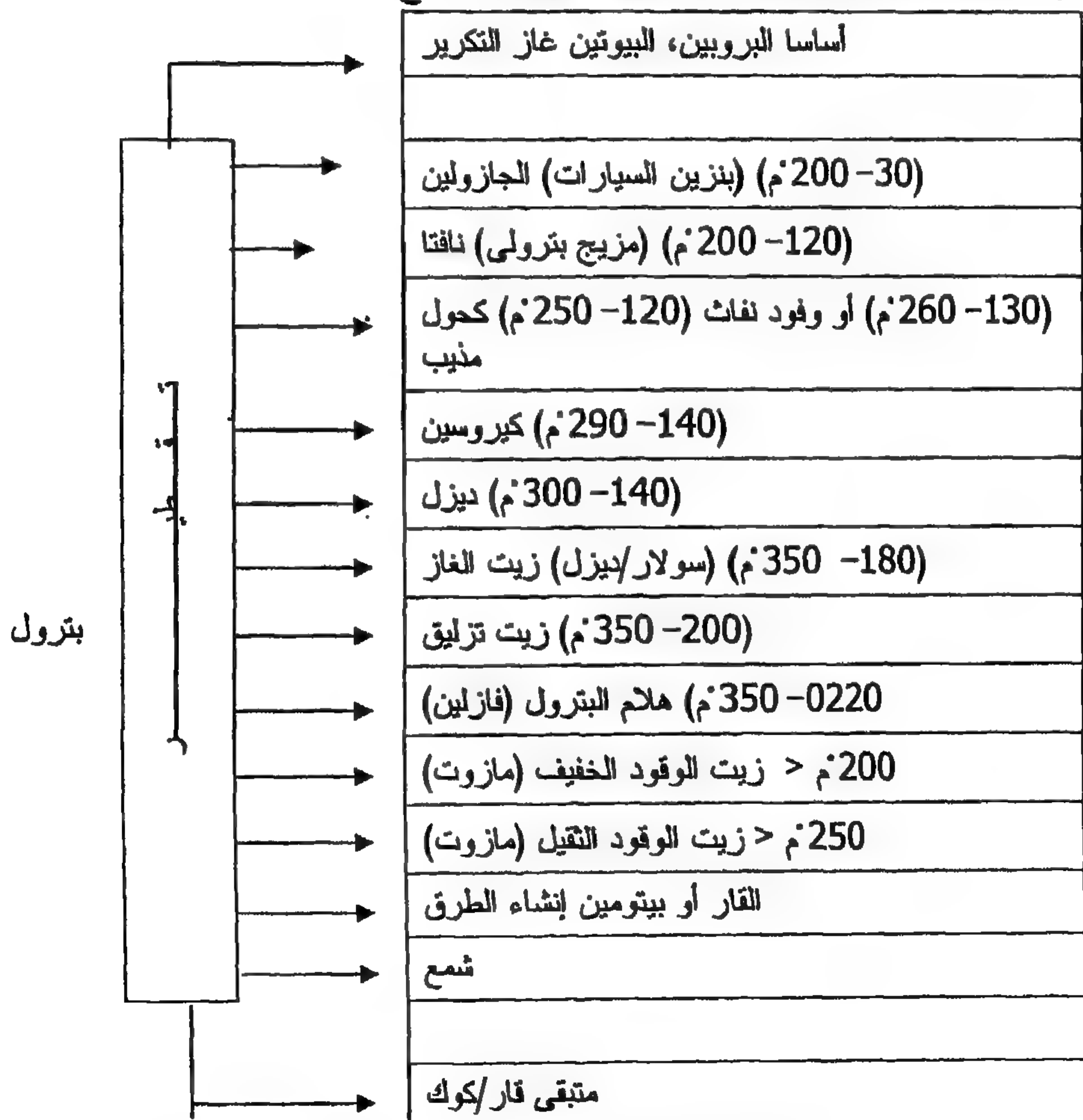
الآتى المكونات التجارية للبترول والتي تم استعادتها بتكريره الذى له مجالات مختلفة لنقطة الغليان، موضحة فيما بعد. المنتجات الأخف أى تلك ذات درجة حرارة الغليان منخفضة ووزن جزيئى منخفض يتم فصلها من قمة برج التقطير بينما المنتجات الثقيلة ذات درجة حرارة الغليان المرتفعة يتم فصلها عند القاع.

تكرير البترول : (Refining of petroleum)

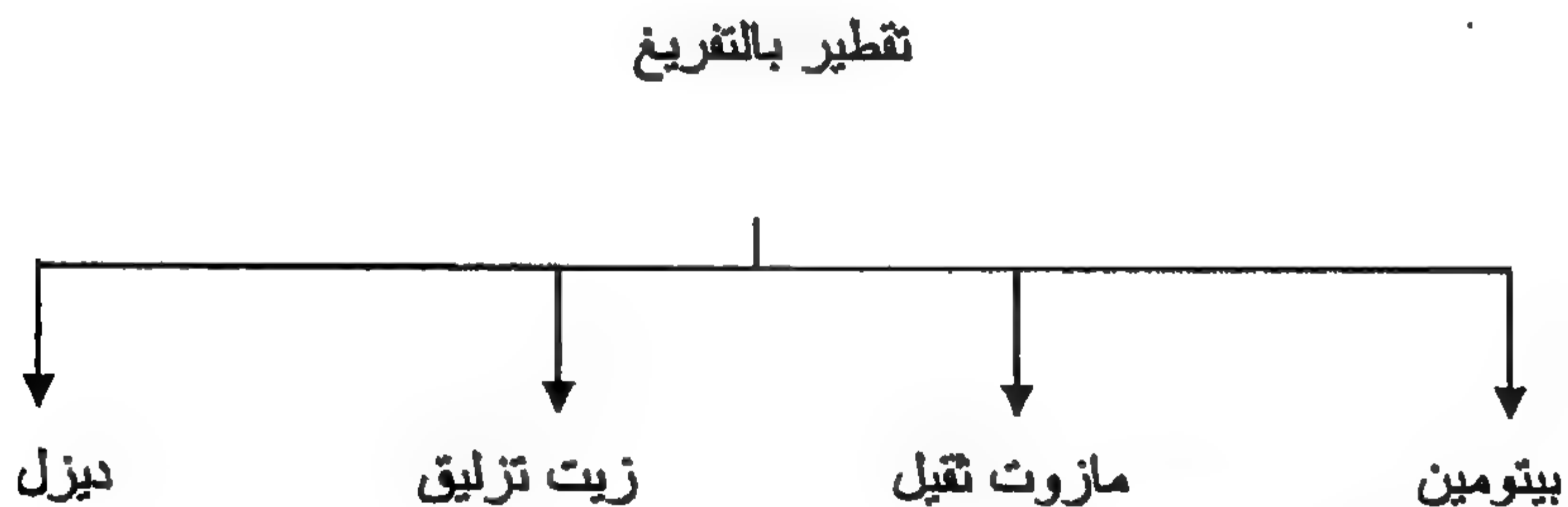
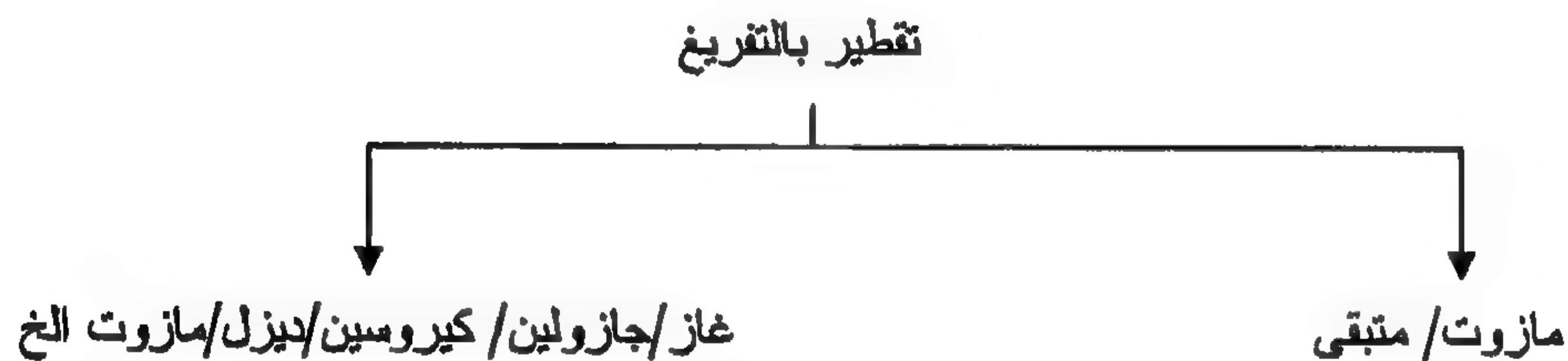
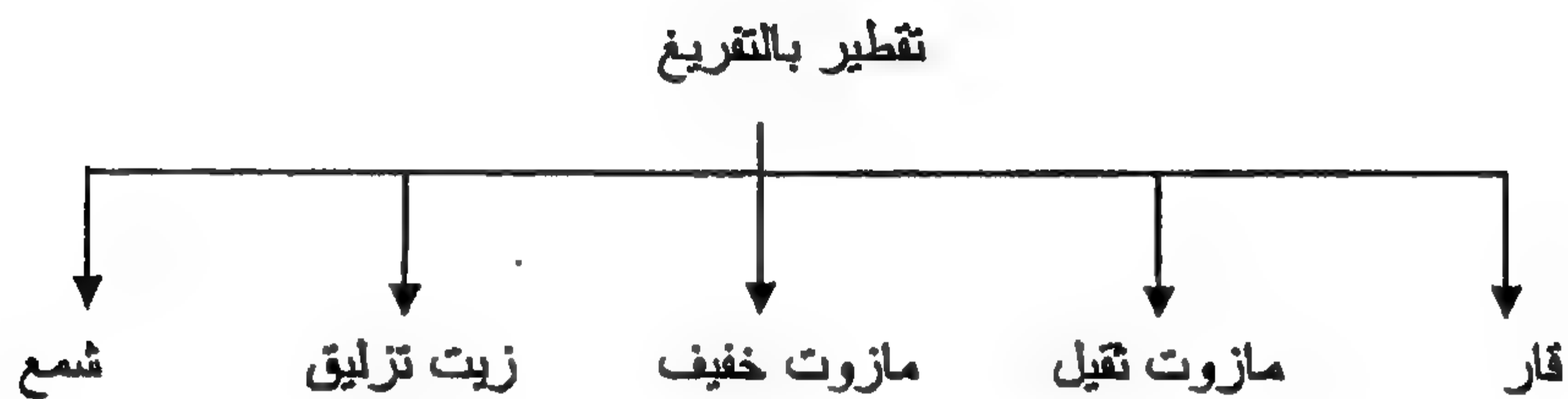
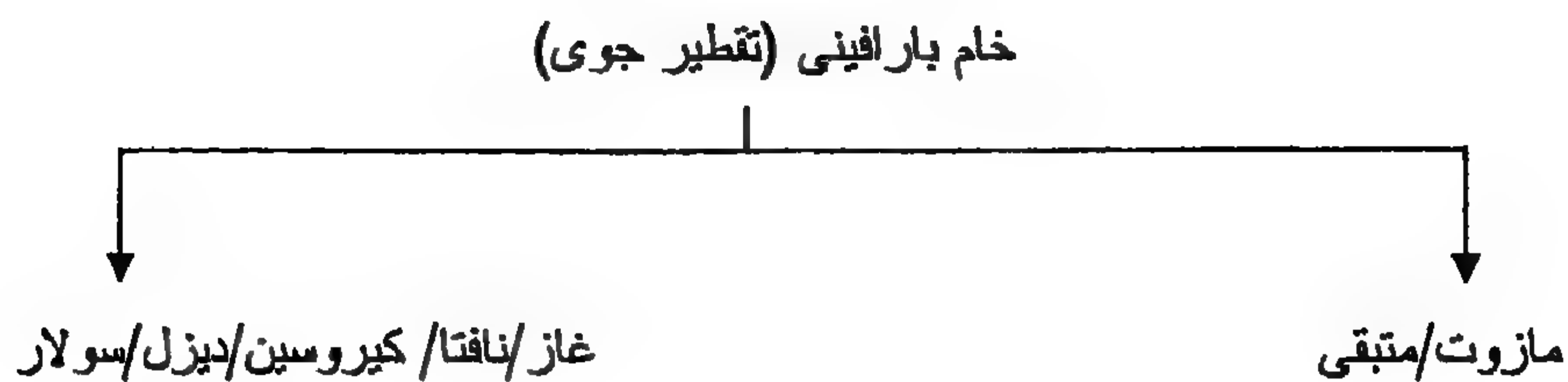
الزيت الخام الذى سبق معالجته يتم تسخينه فى مواسير فى فرن ومرور أبخرته خلال برج تكسير أسطوانى طويل الذى له عدد من الألواح داخله. مع تحرك أبخرة البترول إلى أعلا، فإن الأقسام ذات درجة حرارة غليان مرتفعة تتكثف وتسقط إلى الخلف والأبخرة ذات درجة حرارة الغليان المنخفضة هى فقط التى تتحرك نحو الصوانى العلوية حيث يحدث تكثف آخر ويسقط إلى الخلف بعض من السائل الزائد. مع وصول السائل المكثف حديثاً نحو الألواح (الصوانى) السفلية فإنه يتم تسخينه وتبخره ويتكثف ثانياً على الألواح (الصوانى) العليا. هذه العملية للتكثيف والتبخير

تحدث مرات عديدة مسببه فصل مكونات البترول طبقاً لدرجة حرارة غليانها. لذلك، فإن الأقسام ذات نقطة غليان مرتفعة تتكثف نحو الجزء السفلي للبرج والأقسام ذات نقطة الغليان المنخفضة نحو الجزء العلوي.

من الطبيعي، كل الخام لا يتم تقطيره عند الضغط الجوي، وإلا فإن الهيدروكربونات عالية الغليان سوف تتحلل حرارياً (تتكسر). الزيت الخام الذي لم يتبخر والذي يزال في القاع يتم تقطيره تحت التفريغ (Vacuum)، عند درجة حرارة منخفضة للحصول على منتجات ذات نقطة غليان أعلا. أقسام الهيدروكربونات الأثقل يمكن تحويلها إلى منتجات خفيفة أكثر استفادة بعمليات مثل التكسير، التهذيب (Reforming)، خفض اللزوجة (Vis Breaking) الخ.



شكل مخطط عام لتقطير البترول في مصنع التكسير



استخدامات المنتجات البترولية :

غاز البترول المسال :

هو وقود منزلي وصناعي. وهو يسمى كذلك غاز التكرير (Refinery Gas) يتم تسهيته قبل الاستخدام. وهو أساساً خليط من البروبين والبيوتين (Butane and Propane).

الجازولين : (Gasoline)

وقود للاحتراق بالشرارة لمحركات الاحتراق الداخلى (المحركات / الطائرات)
النظافة الجافة للنظافة.

النافثا : (Naphtha)

الاستخدام كمذيب، ترقيق البويه (Paint thinner)، الخلط مع وقود المحرك. أهم
استخدام للنافثا هو فى إنتاج (H_2) المستخدم فى صناعة الأسمدة النيتروجينية وذلك
بإعادة الصياغة باستخدام البخار (Steam reforming).

وقود النفثا : (Jet fuel)

وقود للطائرات النفثا، المحركات النفثا.

الكيروسين :

الإضافة المنزلية ووقود للجرار.

الديزل (Diesel) :

وقود لمحركات الديزل

زيت الغاز Gas oil أو السولار :

يتم تغويزه لإنتاج الوقود الغاز. وهو وقود للفرن الصناعى. وهو يستخدم كذلك
كإضافة للمازوت الثقيل.

زيوت التزليق:

تستخدم كمزلاقات فى الماكينات والمحركات.

هلام البترول - الفازلين:

الفازلين مزلق ويستخدم كمادة أساسية فى صناعة الشمع.

زيت الوقود الخفيف (المازوت)

يستخدم كوقود فى الفرن الصناعى.

زيت الوقود الثقيل (المازوت)

يستخدم كوقود فى الفرن بعد الخلط مع المازوت الخفيف. أو النافثا لخفض
اللزوجة وتحسين السيولة وخواص الترزيق. ويتم كذلك تكسيه بإنتاج الجازولين،
الديزل، الغاز، المازوت الخفيف.. الخ.

البيتومين أو القار:

يستخدم فى إنشاءات الطرق كمادة رباط، كمادة تغطية ضد الرطوبة.

الشمع :

الشمع يستخدم فى صناعة شمع الإضاءة، الصناعات الورقية والكرتون، عيدان الثقاب، منع الصدا..الخ.

الزفت / القار المتبقى :

يستخدم فى إنشاءات الطرق وكوقود فى الصناعة وفى صناعة الأقطاب مثال
لمنتجات تقطير خام البترول.

منتجات تقطير الخام هى بالحجم كنسبة مئوية كمثال الآتى :

جازولين	= 18%	نافثا	= 6%
كيروسين	= 10%	ديزل	= 8%
سولار	= 12%	زيت تزليق	= 12%
شمع	= 9%	قار متبقى	= 25%

هذه النسبة من المنتجات تتغير طبقاً لنوع الخام وعمليات التكرير

جدول (15/2) القيمة الحرارية لزيوت الوقود

الوقود	مجال الجاذبية النوعية	القيمة الحرارية كيلو كالورى/كجرام
الزيت الخام	0.97 – 0.8	10835 – 10165
الجازولين	0.78 – 0.7	11390
الكيروسين	0.84 – 0.78	11000
زيت الديزل	0.92 – 0.82	10670
الغاز المسال البترولى	0.577	11775

الفصل السادس عشر

تصنيع الزيت الخام

16

تصنيع الزيت الخام – التقطير :

عملية التقطير هي الطريقة الأكثر استخداماً لفصل مكونات البترول الخام إلى مركبات أو مجموعات من المركبات لها استخدامات صناعية.

يتكون الزيت الخام من خليط معقد من الهيدروكربونات ذات الاختلاف الكبير في درجات حرارة غليانها. يتم التقطير لفصل الزيت الخام إلى الأقسام الأساسية، جازولين محرك السيارة، الكيروسين، سولار، الديزل. الطريقة التي تخرج بها تلك المركبات مع تقطير الزيت الخام هي كما في الجدول التالي:

جدول (16/1) مكونات التقطير لزيت البترول الخام

المكونات	مجال درجة حرارة الغليان	الاستخدامات
الغازات	-	الطهي المنزلي، تسخين الأفران في وحدة التصنيع
الجازولين (بنزين السيارات)	حتى 150°م	وقود للمحرك
الكيروسين	150 - 250°م	للإضاءة وكوقود
زيت السولار/ الديزل	250 - 300°م	زيت الديزل السريع
زيت الديزل /الثقل	300 - 350°م	زيت الديزل أو القطع
وقود/زيت/ المتخلفات المتبقية	أعلا من 350°م	وقود للأفران

نسب تلك الأقسام تختلف كثيراً طبقاً لمصدر الزيت الخام ولكن يمكن التعرف على كل قسم طبقاً لدرجة حرارة غليانه.

يتم ضخ الزيت الخام من الحاويات إلى خزانات الزيت الخام حيث يسمح له بالاستقرار والسكون وصرف المياه إلى الخارج. الماء المصاحب للزيت غير مرغوب

فيه بدرجة كبيرة نظراً لأنه يسبب التغيرات المفاجئة في الضغط في وحدة التصنيع، ترسيب أملاح على المعدات حيث يتبخر، إذابة الأحماض الضارة وإحداث تلف المعدات عن طريق التآكل.

يتم ضخ الزيت الخام من الخزانات إلى برج التقطير الأولى بواسطة طلمبات الطرد المركزي. الضغط عند تصرف هذه الطلمبات يظل مرتفعاً بما يمكن من دفع الزيت الخام خلال المبادلات الحرارية للتسخين المسبق وفرن التسخين المسبق قبل الدخول إلى برج التقطير.

كل أبخرة الزيت من الأبراج مثل الكيروسين، زيوت الغاز والمتبقى تكون عند درجات حرارة مرتفعة حيث تنقل حرارتها إلى الزيت الخام القادم في المبادلات الحرارية. وهذا يحقق اقتصاد كبير في العملية حيث أن تلك الحرارة كان يمكن أن يتم الحصول عليها بحرق الوقود أو الغاز في حالة عدم إمكان انتقالها من الأبخرة ذات درجة الحرارة العالية. كم كبير من الحرارة إلى الزيت الخام يتم إعطاؤه بزيت أو غاز التكرير في سخانات أنبوب المقطر. كل سخان له قطاع حمل حراري (Convection) الذي يتم فيه التسخين التدريجي للزيت بواسطة غاز الوقود وقطاع إشعاعي (Radiant) حيث يتم تعريض الأنابيب لحرارة الإشعاع ووصول الزيت إلى درجة الحرارة المطلوبة. الزيت يتدفق خلال أنابيب مستقيمة متصلة عند نهايتها بامتدادها نحو سخانات الصندوق (Box Heaters).

يتم توفير هواء الحرق بواسطة نافخ (Blower). مدخنة كبيرة تمتص الغازات الساخنة وتصرفها في الجو. درجة حرارة مخرج السخان تظل عند المستوى المطلوب بتغيير كمية الغاز أو الزيت الذي يحرق كوقود. يتم تنظيم دخول الهواء إلى الفرن بواسطة صمام تنظيم (Damper). الأفران تعمل عند درجة الحرارة التي لا تؤدي إلى تلف البناء من الطوب أو التكوين الزائد للكوك في الأنابيب. يتم توفير محابس طوارئ لإخراج محتويات أنابيب الفرن بسرعة، وذلك في حالة استمرار تدفق الزيت لأي سبب. الزيت الراكد في الأنابيب يتحول إلى الكوك في حالة عدم قطع مجال التسخين فوراً.

الزيت الخام الذي يتبخر جزئياً يدخل البرج الأول الذي هو برج تقطير تقليدي وله عدد من الألواح (الصواني). الجازولين والغاز يرتفعان نحو القمة، ويتم تكييفهما في المبرد العلوي (Overhead) ثم التدفق نحو التجميع. المكونات الأثقل مثل السولار/الديزل/المخلفات تسقط نحو قاع البرج. يهدف توفير السائل الكافي للتدفق أسفل البرج، لإحداث التقسيم والتقطير (Fractionation)، فإن جزءاً من السائل المكثف

من خزان التجميع العلوى يتم ضخه ليعود إلى برج التقطير، كارتجاع (Reflux). مع حدود معينة فإن زيادة الارتجاع تكون النوعية أفضل للمنتج العلوى. يستخدم المائع المالح (مياه البحر) لتكثيف الأبخرة العلوية للجازولين والذي يكون بوفرة فى حالة وجود وحدات التكرير على شاطئ البحر. لخفض التآكل بفعل المياه المالحة فإنه يتم استخدام الأنابيب المصنوعة من (Aluminium - brass). فى الأماكن حيث تكون المياه عذبة فإنه تستخدم المكثفات ذات الالتصاق المباشر. وهذا النوع غير مناسب للماء المالح ذلك لأن هذا الأخير لا يتفصل جيداً من الزيت. البرج الأول يعمل تحت ضغط لاستبقاء وإذابة مواد مثل (Butane) الذى يحسن من قيمة عدم الخبط (Antinock) للجازولين.

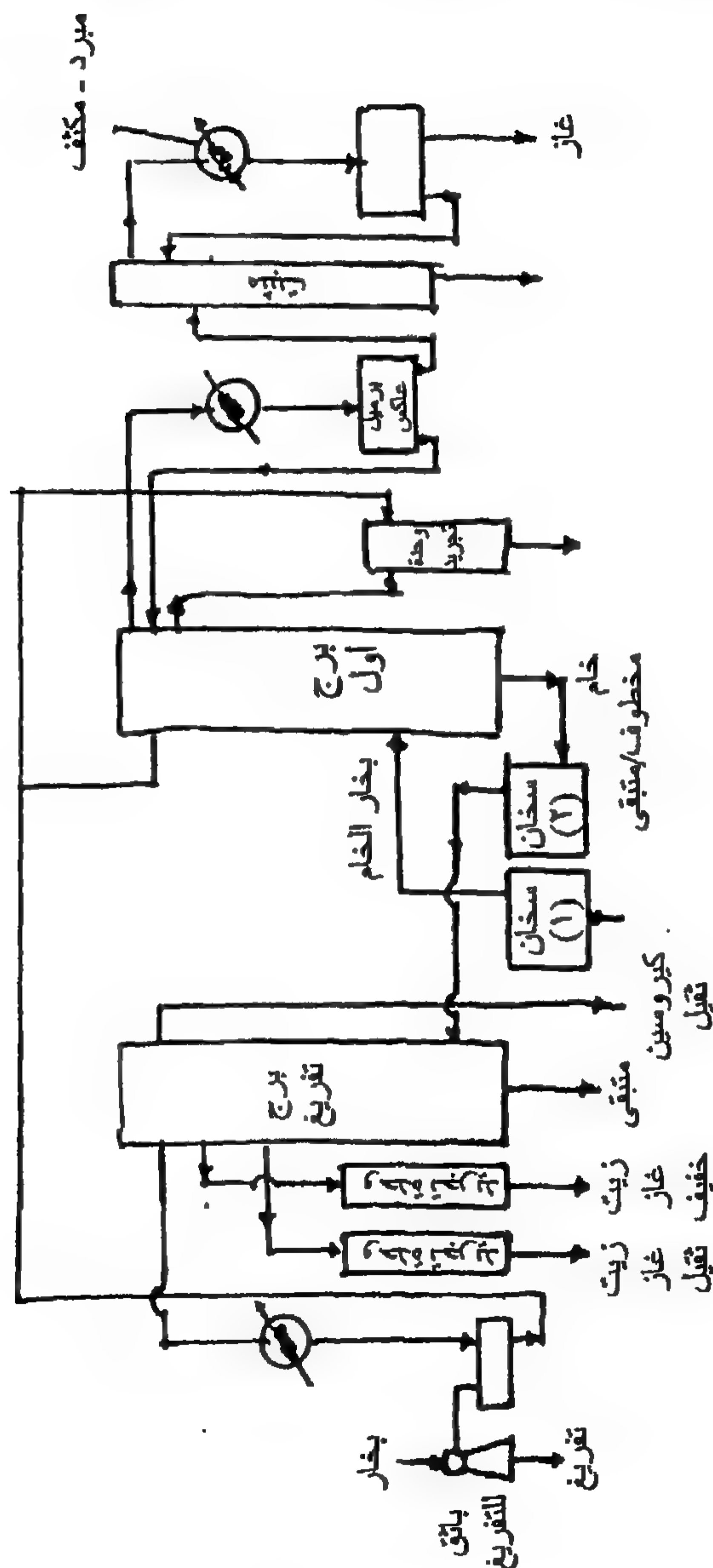
بنزين التقطير الأولى (Straight run gasoline) من البرج الأول يحتوى على مركبات معينة ذات درجة حرارة غليان منخفضة جداً والتي تجعله غير مناسب للتخزين تحت الظروف الجوية. يتم تثبيت الجازولين من خلال تسخينه المسبق وتقطيره تحت ضغط للحصول على منتج له ضغط البخار المطلوب. جزء من الكيروسين يتم سحبه كمنتج جانبى من البرج الأول.

الخام الناقص عند قاع البرج الأول يتكون من الكيروسين، زيوت الغاز (السولار والمازوت) والمخلفات. يتم ضخه خلال فرن نحو البرج الثانى. مكونات الخام الناقص تكون كلها من مواد ذات درجة حرارة غليان مرتفعة وتحتاج إلى درجة حرارة مرتفعة جداً ليتمكن تبخير تلك المواد. ولكن درجة الحرارة المرتفعة سوف تتلف نوعية الزيت بالتكسير (Cracking) وسوف تحدث تآكلاً حاداً لمادة البرج نفسه. لذلك فإنه يتم خفض درجة حرارة الغليان باستخدام التفريغ (Vacuum) للبرج بواسطة باثقات البخار النفائثة (Steam Jet Ejectors). العمل عند 300 ملليمتر زئبق مطلق يخفض درجة حرارة الغليان بما يبخر كل الزيوت بسخان ذو درجة حرارة مخرج 320°م تقريباً.

الكيروسين، زيوت الغاز الخفيف والثقيل (سولار وديزل) يتم سحبها إلى الخارج من مجارى جانبية. السائلان الآخران يحتويان بعضاً من المواد ذات درجة حرارة الغليان المنخفضة والتي تقلل من نقطة الاشتعال (Flash point) بما يجعل تخزينهما غير آمن. يتم توجيههما نحو أبراج تسمى (Stripers) أى أبراج التجريد حيث تستخدم حرارة البخار أو الزيت لطرد المادة الخفيفة. البخار يقلل الضغط الجزئى لبخار الزيت ويسبب الطرد للمكونات ذات درجة حرارة الغليان المنخفضة.

المتبقى من البرج الثانى يتم ضخه بعيداً للتخزين أو إلى وحدة تحضير التغذية حيث ينفصل إلى الأسفلت لصناعة البيتومين والمقطرات الشمعية لتغذية وحدة التكسير بالتحفيز (Catalytic cracker).

نموذج لعملية التقطير فى مصنع التكرير للخام موضح فى الشكل رقم (32)



شكل رقم (32) مخطط لوحدة تكرير الزيت بالتقطير

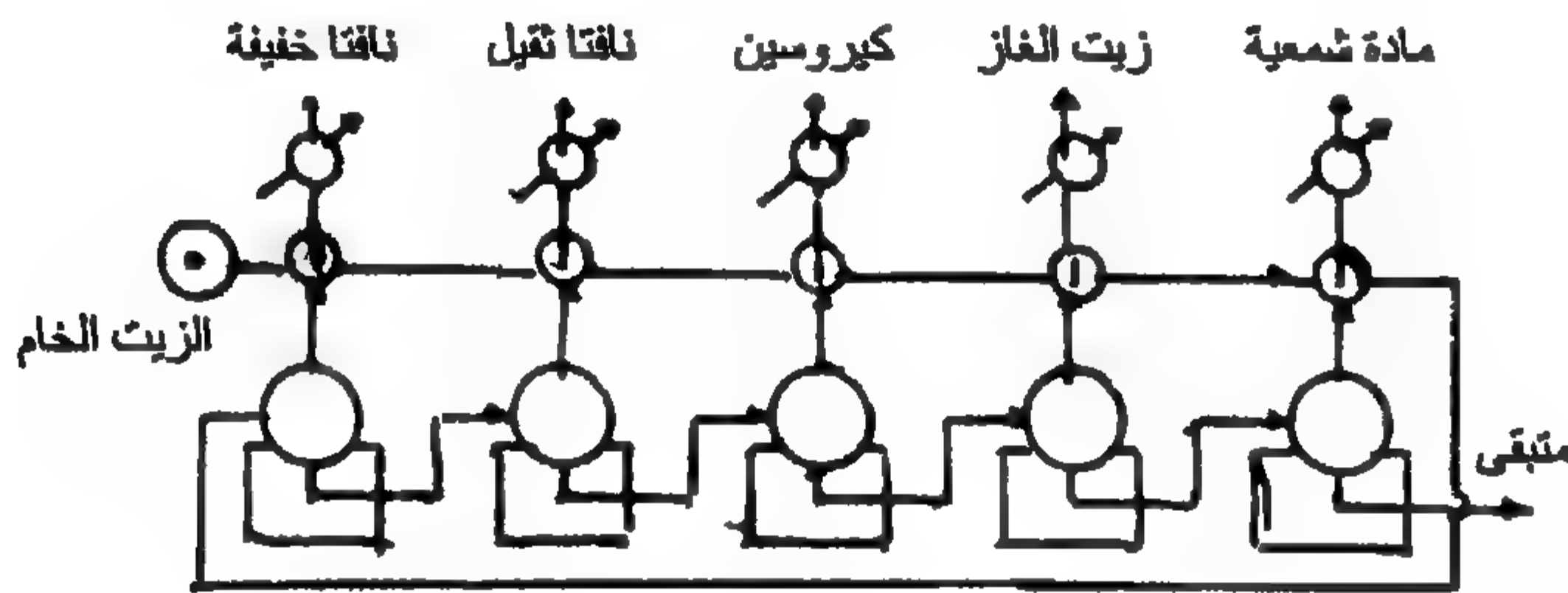
النظم المختلفة لتقطير الخام :

يوجد أربع طرق لتقطير زيت البترول الخام وهى:

1. وحدة تقطير شل.
2. وحدة التقطير ذات المرحلة الواحدة.
3. وحدة التقطير ذات المرحلتين - وحدات الضغط الجوى ووحدات الضغط.
4. وحدة التقطير ذات الثلاث مراحل - الضغط، الجوى، والتفريغ.

1- وحدة تقطير شل (Shell still distillation of crude)

وهذه هى أقدم طريقة لتقطير الخام وهى ملغاة. وفيها يتم التقطير فى بطارية من مقطرات شل كما هو موضح فى الشكل رقم (33)



شكل رقم (33) بطارية تقطير لشركة شل

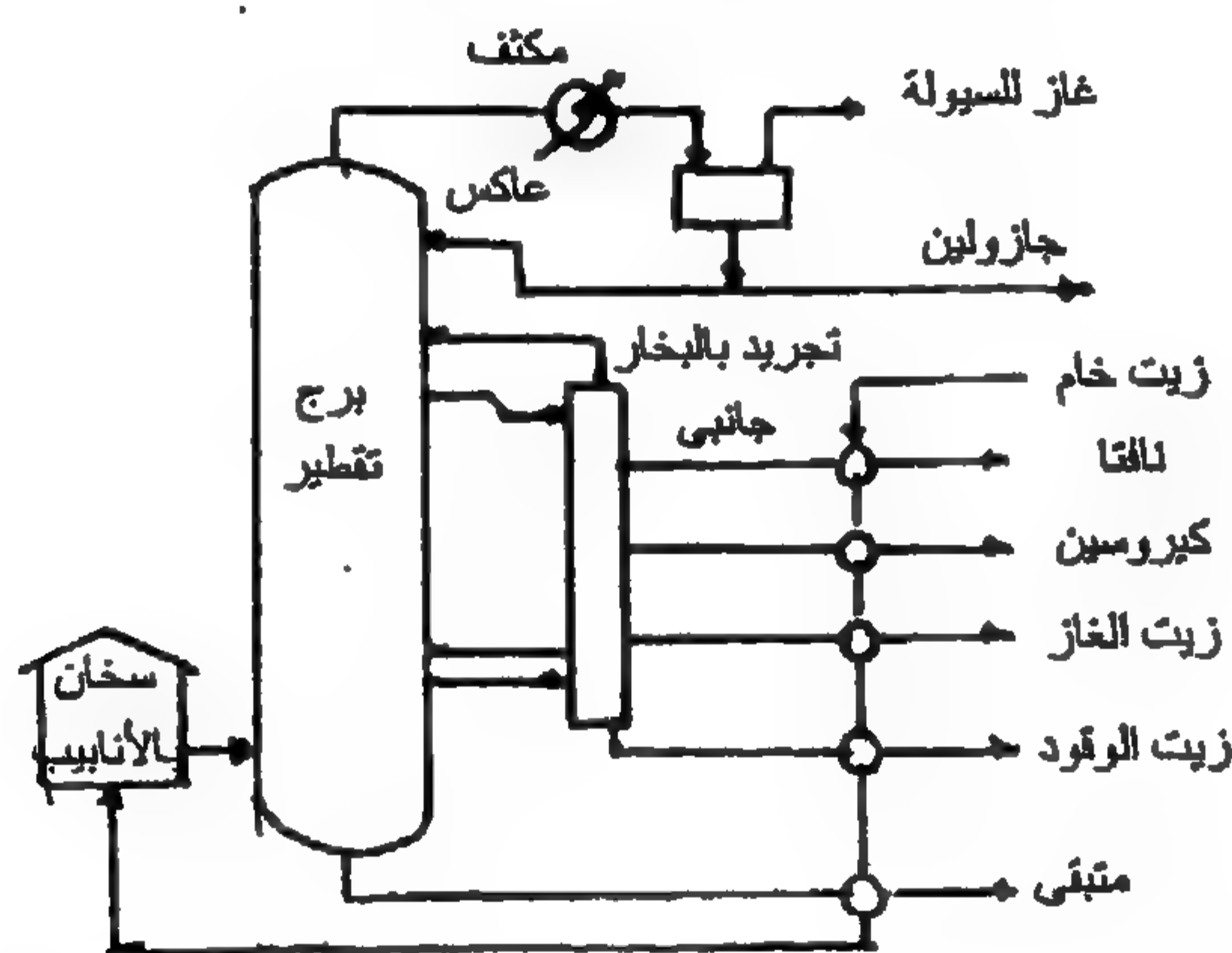
يتم دفع الخام السابق تسخينه باستمرار نحو مقطرات أفقية أسطوانية والتي يتم تسخينها باللهب من الخارج. المنتج الأخف (الذى له أدنى درجة حرارة غليان ووزن جزيئى) يتم سحبه عند المقطر الأول (أى النافتا الخفيفة) والسائل المتبقى يمر نحو المقطرات التالية حيث يتم تكرار العملية، بالتالى حيث المنتجات ذات درجة حرارة الغليان الأعلى يتم الحصول عليها فى كل مقطر المزود بأعمدة كوب الفقاع (Bubble cap) لتحسين فصل المنتجات مع تطابق درجات الغليان.

2- وحدة التقطير ذات المرحلة الواحدة : (Single stage)

وحدة التقطير ذات المرحلة الواحدة موضحة فى الشكل (رقم 34). يتم تسخين المسبق للزيت الخام بواسطة التدفقات الخارجة ثم يدخل سخان من نوع الفرن بالتسخين المباشر (ماسورة وحدة التقطير - Pipe still) تتفصل المواد فى برج التقطير طبقاً لدرجة حرارة غليانها، القسم ذو أدنى درجة حرارة غليان يخرج من قمة برج

التقطير. المنتجات المطلوبة يمكن سحبها كتدفقات جانبية عند نقط مناسبة على برج التقطير. يتم بعد ذلك تجزئة التدفقات الجانبية في أبراج صغيرة تسمى أبراج التجريد (Strippers). الآن، يستخدم البخار لتخليص المنتج من المكونات المتطايرة الزائدة بحيث تكون درجة حرارة الغليان الأولية للمنتجات يمكن ضبطها إلى قيمتها المطلوبة.

ولكن طاقة وحدة التقطير ذات المرحلة الواحدة في تصنيع الخام محدودة والتي تتطلب إضافة وحدات ضغط. بالإضافة، فإن المنتجات ذات درجة حرارة الغليان المرتفعة لا يمكن فصلها نظراً لأن درجة الحرارة المرتفعة يمكن أن ينتج عنها تكسير للمنتجات. لذلك يتم إضافة وحدات تفريغ لإمكان المنتجات ذات درجة حرارة الغليان المرتفعة أن تتبخر وتتفصل عند درجة حرارة منخفضة. هذا يسمى التقطير الجوى للخام، حيث الضغط في برج التقطير أعلا قليلاً من الضغط الجوى. شكل رقم (34) يوضح مخطط لوحدة التقطير ذات المرحلة الواحدة.

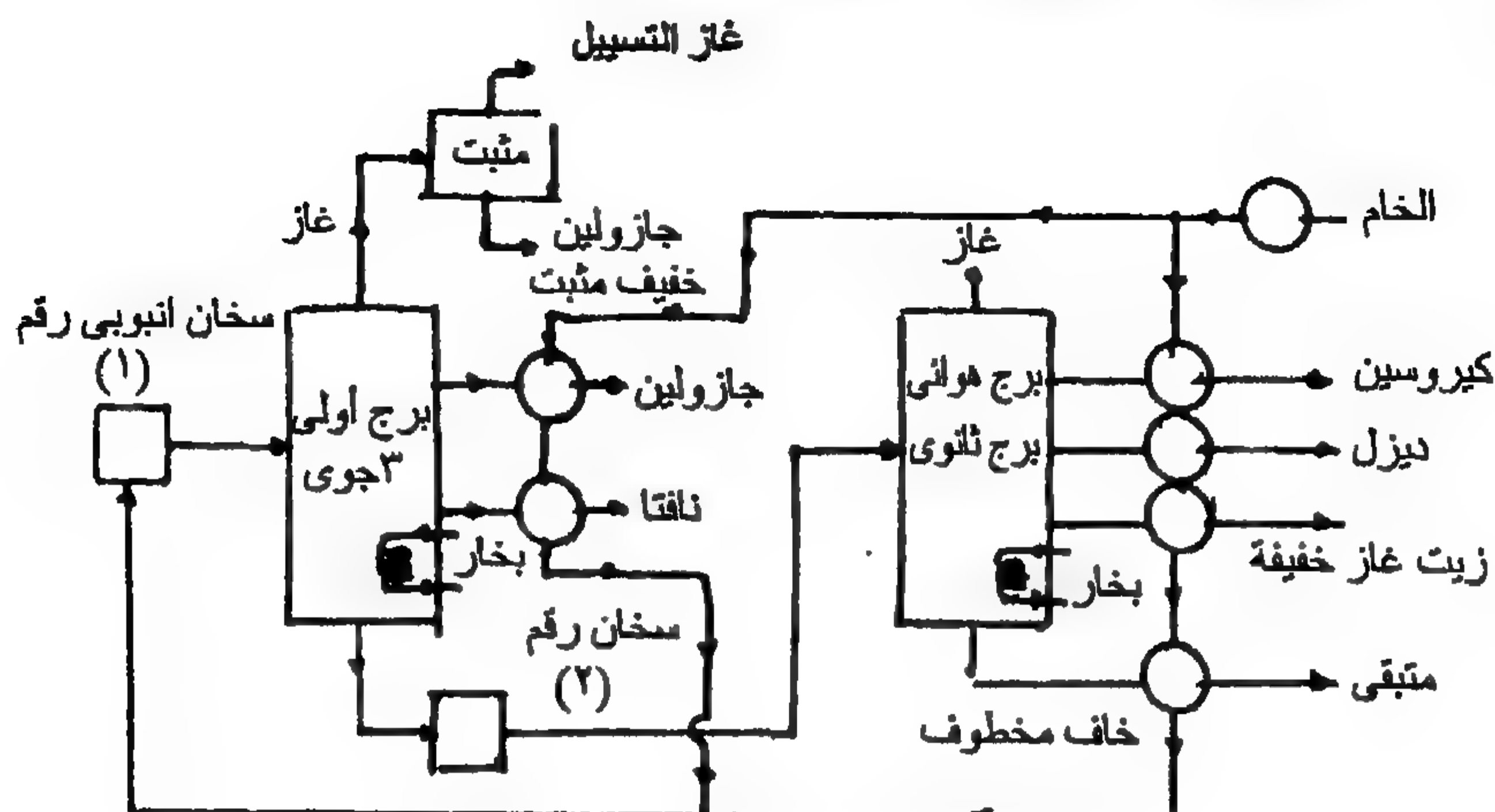


شكل رقم (34) عملية التكرير للخام بالمرحلة الواحدة

وحدة التقطير ذات المرحلتين :

مخطط التقطير هذا يضمن برج أول الذي يعمل عند حوالي 3 ضغط جوى وبرج آخر يعمل عند ضغط جوى مع مثبت (Stabilizer). هذا المخطط يستخدم عند فصل الخام إلى ستة حتى عشرة منتجات (Cuts) والتي هي منتجات ذات درجات حرارة غليان متقاربة جداً ومتطابقة، يتم سحب من اثنين إلى ثلاثة منتجات جانبية (مثل، جازولين، نافثا) من البرج الأول بينما المنتج العلوى (الغاز) يصبح مغذى إلى المثبت. قاع الأبراج الأولى تصبح مصدر الغذاء للأبراج الثانية التي يتم منها سحب منتجات جانبية مثل الكبروسين، الديزل، السولار..الخ. يتم السحب عند النقط المناسبة بعد

المرور خلال وحدات التجريد (Strippers) لإزالة المكونات الخفيفة. شكل رقم (35) يوضح مخطط تقطير الخام على مرحلتين.

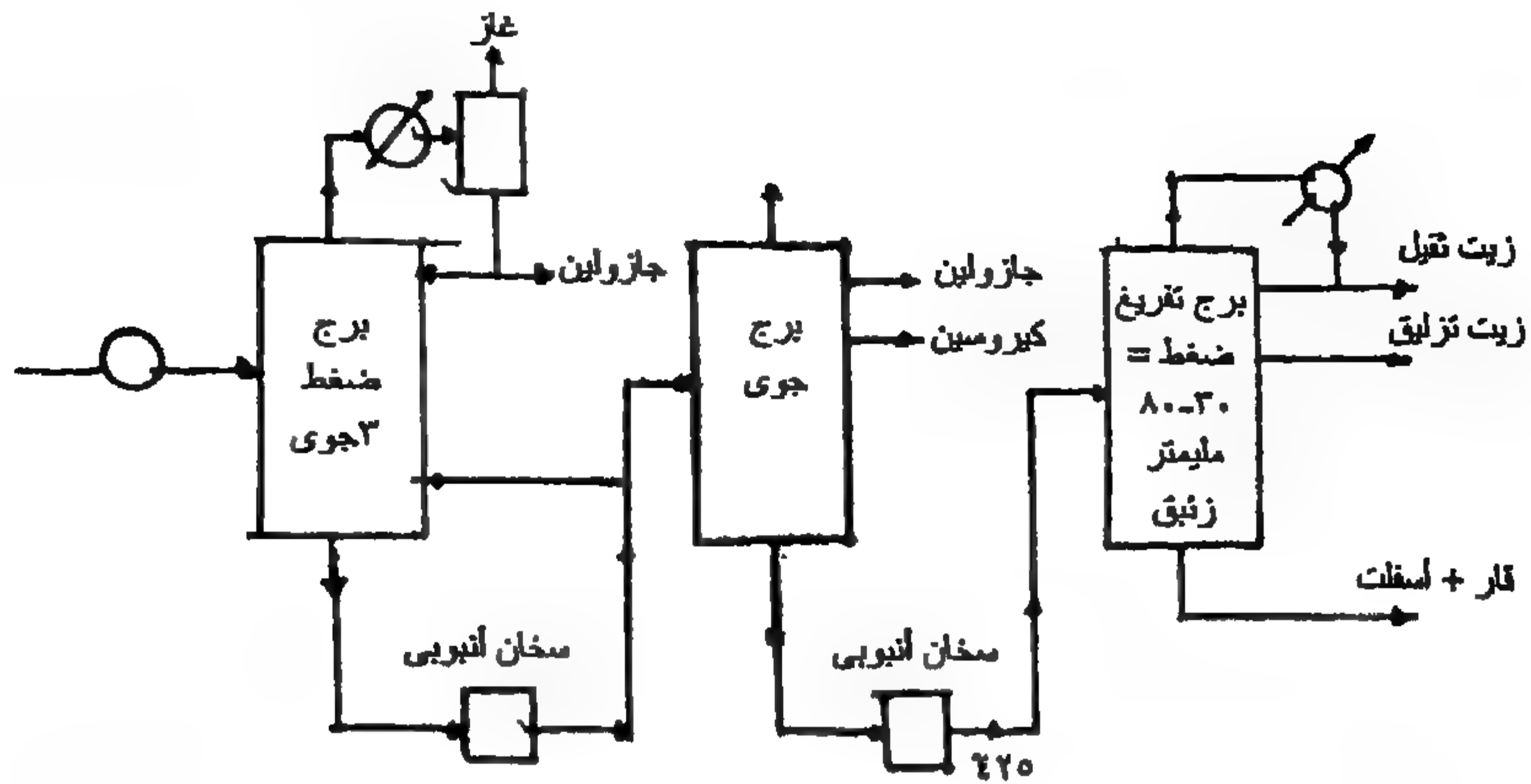


شكل رقم (35) تقطير الخام بالمرحلتين

وحدات التقطير ذات الثلاث مراحل :

هذا النظام يشمل كل الثلاث أى برج الضغط، الجوى والتفريغ. نظراً لأن بعض منتجات الخام لها درجة حرارة غليان مرتفعة جداً أو حساسة للحرارة بحيث أنه لا يمكن تقطيرها عند الضغط الجوى. مثل درجة حرارة الغليان هذه يتم خفضها عند انخفاض الضغط (خلق جو مفرغ)، مثل هذه المواد يتم تقطيرها تحت التفريغ. التقطير بالتفريغ يتم لإنتاج زيوت التزليق، الأسفلت، وكتغذية (خام) لوحدة التكسير بالتحفيز (Catalytic cracking) مثل الديزل. لذلك فإنه يضاف برج تفريغ لوحدة التقطير ذات المرحلتين لإنتاج المنتجات السابقة ذكرها وبهذا تكون الوحدة من ثلاث مراحل.

المتبقى من البرج الجوى يغذى برج التفريغ عند حوالي 425°م حيث يستمر الضغط من 30 - 80 ملليمتر زئبق مطلق. قسم زيت الغاز العلوى (السولار) تتم إزالته والتدفقات الجانبية يتم سحبها خلال وحدات التجريد (Strippers) منتجات القاع هى القار أو الأسفلت وحدات تقطير التفريغ تشبه وحدة التقطير الجوى للخام، عدا أن قطرها يكون أكبر بسبب أحجام بخار الخام عند الضغط المنخفض (التفريغ). أعمدة التفريغ بقطر 10 متر هى التى فى الاستخدام، بانثقات البخار النفائشة أو المكثفات البارومترية هى التى تستخدم لاستمرار التفريغ المطلوب فى برج التفريغ. مخطط لوحدة التقطير ذات الثلاث مراحل فى الشكل رقم (36).



شكل رقم (36) مخطط لتكرير الخام بالثلاث مراحل

وحدات الضغط يمكنها تداول كميات ضخمة من الخام ولكن تكاليف الضخ تكون مرتفعة وكذلك مواد الإنشاء.

مخطط تفصيلي لوحة تصنيع الخام بطاقة 2 مليون طن في العام موضح في الشكل (رقم 36) والذي يشمل كل المراحل الثلاث (ضغط، جوى، وتفرغ) للتقطير. تفاصيل البرج تم ايضاحها والمنتجات تم تمييزها بمجالات درجة حرارة غليانها.

تفاصيل البرج (16/2)

البرج	عدد الصواني	الارتفاع بالمتر	القطر
K1	26	30.3	3.8
K2	38	30.1	5
K3	20	22.5	1.6
K4	-	22.8	8
K5	35	27.8	1.4

جدول (16/3)

المنتجات	درجة حرارة الغليان
نافتا	120 - 140 °م
زيت الغاز	240 - 300 °م
كروسين	300 - 320 °م
كروسين ثقيل	320 °م
زيت غاز ثقيل	320 - 420 °م
زيت تزليق	420 - 500 °م
قار اسفلت	أكبر من 500 °م

الفصل السابع عشر

التكسير الحرارى والعامل الوسيط (التحفيزى)

Thermal And Catalytic Cracking

17

التكسير :

التكسير يعنى تسخين أقسام البترول ذات درجة حرارة الغليان العالية مثل زيت الوقود الثقيل (السولار/ المازوت) عند درجة حرارة مرتفعة (أعلا من درجة حرارة التحلل) والضغط لإنتاج أقسام أخف ذات درجة حرارة غليان منخفضة. وهى عملية ماصة للحرارة (Endo thermic).

ضرورة التكسير :

متوسط الإنتاج للزيت الخام عند التقطير هو 20 - 25% جازولين، 30-45% زيوت متوسطة (كيروسين، نافتا، ديزل..الخ)، 25-50% مخلفات زيوت الوقود المتبقية. زيادة الطلب على الجازولين نو النوعية العالية (رقم الأكتين) يزيد عن المتاح بالتقطير فقط. لذلك، فإن تكسير زيوت الوقود الثقيلة (المنتجة من تقطير الخام) يتم أساساً لإنتاج الجازولين. كذلك فإن التكسير يتم لخفض لزوجة زيت الوقود (بخفض اللزوجة)، ولإنتاج الكوك (بالتكويك) ولإنتاج الأولوفينات (Olefins) والتي تعتبر المواد المستخدمة فى الصناعات الكيماوية.

أنواع التكسير:

يوجد نوعين من التكسير وهما الحرارى وباستخدام العامل الوسيط. عند التكسير (أى تكسير الجزيئات الكبيرة إلى جزيئات صغيرة بالتسخين) بدون استخدام عامل وسيط (Catalyst) والذى يزيد من معدل التفاعل. عندئذ يسمى تكسير حرارى.

التكسير فى وجود عامل وسيط يسمى (Catalytic cracking).

التكسير الحرارى:

فى هذه العملية، الوقود يمكن أن يكون (السولار/ الديزل) الخفيف أو الثقيل، المتبقى الجوى أو بالتفريغ يتم تسخينه حتى 450-750°م عند ضغط يتراوح من 1-70 جوى لإنتاج الغاز، الجازولين، ديزل المتبقى (كوك) ..الخ. الرقم الأوكتينى

الفصل السابع عشر كيمياء الوقود الحفري

للجازولين قد يكون حتى 0.75 الإنتاجية ونوعية المنتجات سوف تتوقف على نوع وقود التغذية ودرجة الحرارة والضغط.

التكسير بتحفيز العامل الوسيط :

هنا يكون الوقود المستهدف تكسيره (قد يكون الكيزوسين، المازوت، السولار زيت التزليق، جوى، تفريغ ومخلفات التكسير ..الخ) يتم تسخينه فى وجود عامل وسيط (مثل البلاتين، النيكل، الحديد، الكروم، السيليكا - ألومينا، كلوريد الألومينوم، حامض الكبريتيك، حامض الفوسفوريك..الخ) عند 350 - 650°م وضغط من 1-15 جوى لإنتاج الغاز، الجازولين، والديزل والمتبقى (Coke).

درجة الحرارة الأعلى تنتج إنتاج أعلا من الجازولين بينما الضغط العالى يقلل من رقم الأكتين للجازولين.

مثال لمنتجات التكسير من متبقى التقطير بالتفريغ للخام:

جازولين = 55% ، ديزل = 20%

سولار = 15% ، كوك = 10%

رقم الأوكتين للجازولين = 92%

مميزات التكسير بالتحفيز مقارنة بالتكسير الحرارى:

- درجة الحرارة والضغط اللازم للتكسير بالعامل الوسيط أقل.
- الإنتاجية ورقم الأوكتين للجازولين المنتج يكون أعلا.
- الجازولين المنتج به كمية أقل من الصمغ والمادة المكونة للصمغ.
- انخفاض المحتوى من الكبريت فى المنتجات.
- زيادة الحساسية للرصاص للجازولين المنتج.

عمليات التكسير الحرارى:

طبقاً للضغط ودرجة الحرارة المستخدمة للتكسير وخصائص التغذية، يوجد العديد من عمليات التكسير الحرارى الذى فيه الإنتاجية للمنتج والخواص مختلفة. الظواهر البارزة لبعض منها كالاتى:

التكسير الحرارى وبالتحفيز عند درجة حرارة منخفضة وضغط مرتفع:

Low Temp And High Press Thermal Catalytic Cracking:

مادة التغذية للتكسير هى المتبقى من وحدة التقطير الجوى. المنتجات غالباً الغاز وزيت الديزل والجازولين. هذه العملية تسمى كذلك خافضة اللزوجة عند التكسير

الحرارى للديزل الثقيل وذلك لخفض لزوجته ليتمكن ترزيزه خلال المواقد. هذه العملية تستخدم لتكسير الزيت الثقيل (المازوت)

*** عملية درجة الحرارة العالية والضغط العالى:**

وقود التغذية : السولار: المنتجات أساساً الغاز والجازولين درجة الحرارة 530°م والضغط 50 - 70 جوى.

وهذه تسمى كذلك عملية التكسير الحرارى للزيت الخفيف. عندما يكون التغذية بالنافثا فإنها تسمى الإصلاح الحرارى (Thermal Reforming).

*** عملية الضغط المنخفض ودرجة الحرارة العالية:**

التغذية - المتبقى من وحدة التقطير الجوى

درجة الحرارة أكبر من 550°م والضغط 2-5 جوى.

المنتجات: جازولين وغاز غنى بالهيدروكربونات الغير مشبعة (وسيط لصناعة البتروكيماويات).

*** عملية درجة الحرارة المرتفعة والضغط المنخفض:**

هذه تسمى كذلك تحلل حرارى (Pyrolysis). الضغط ودرجة الحرارة المستخدمة هما: واحد جوى، 700°م. المنتج أساساً غاز غنى بالمواد الأروماتية (Aromatics) والهيدروكربونات الغير مشبعة.

*** التكويك : (Coking)**

مادة التغذية هى متبقى التقريغ. الضغط 2 جوى ودرجة الحرارة 400 - 450°م. المنتجات هى غاز، الجازولين (Coker gasoline)، الكوك لصناعة الأقطاب (Electrode) وهو المنتج الرئيسى ومقطرات الكوك.

تفاعلات التكسير الحرارى:

- التحلل أو التكثيف التدميرى.
- الهدرجة وإزالة الهيدروجين.
- البلمرة.
- الحلقية (Cyclisation)

رقم الأوكتين يزداد طبقاً للآتى:



هذا يعنى أن المواد الأروماتية لها أعلا رقم أكتين والمواد البارافينية لها أدنى رقم أوكتين. لذلك، فإن تفاعلات التكسير سوف تستهدف إنتاج هيدروكربونات ذات أعلا رقم أوكتين، إذا كان إنتاج الجازولين هو المنتج الرئيسى.

التحلل والتكثيف التدميرى

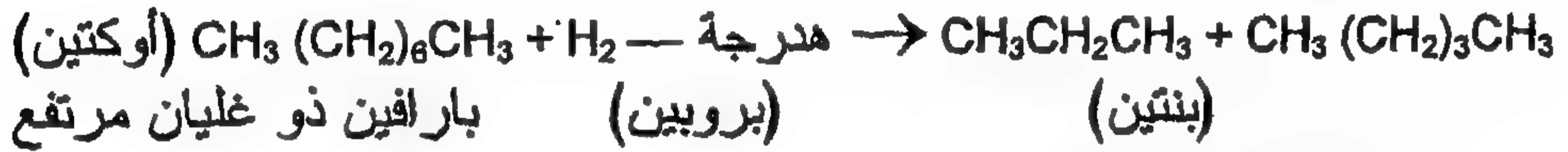
(Decomposition and destructive condensation)

يحدث التحلل والتكثيف التدميرى للأوليفنز (Olefins) لإنتاج مواد أروماتية (Aromatics) ذات رقم أوكتين عالى كما هو موضح فى الآتى:



الهدرجة : (Hydrogenation)

التكسير الهيدروجينى (Hydrocracking) للبارافينات (Paraffins) ذات درجة حرارة غليان مرتفعة إلى بارافينات ذات درجة حرارة غليان منخفضة كما هو موضح فى الآتى:

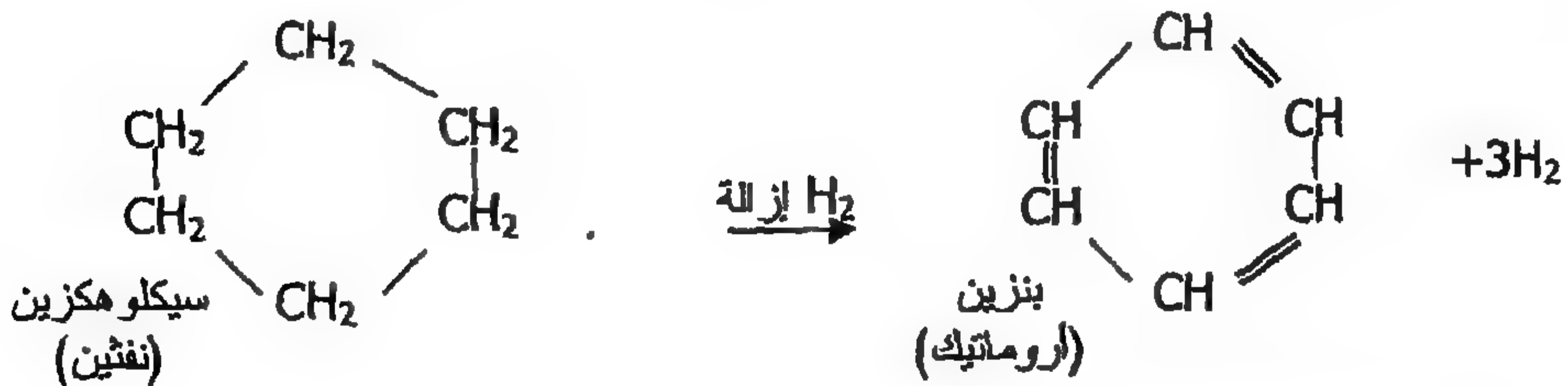


بارافين ذو غليان منخفض

حيث أن البارافينات ذات درجة حرارة الغليان المنخفضة لها رقم أوكتين أعلا، فإن الهدرجة (هيدروكراكيج) تحسن من معدل الأوكتين، أى فى نوعية الجازولين.

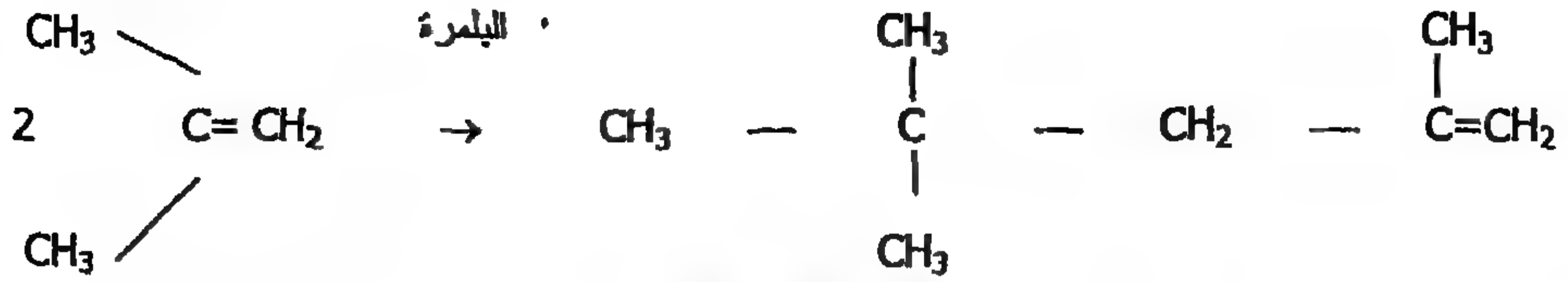
إزالة الهيدروجين : (Dehydrogenation)

إزالة هيدروجين من النفثينز (Naphthenes) إلى الأروماتيك يساعد كذلك فى زيادة رقم الأوكتين لمنتجات التكسير.



البلمرة: (Polymerisation)

البلمرة تحول الأوليفينات C_3 و C_4 إلى داي أوليفينات عالية مثل



الحلقية (جعل المركب حلقياً): (Cyclisation)

التفاعلات التى تحول البارافينات (n-paraffins) إلى أروماتيك (Aromatics) ذات رقم أوكتين أعلا. هذا التفاعل يسمى كذلك (Dehydrocyclisation) نظراً لأن الهيدروجين منتج مصاحب



n-heptane

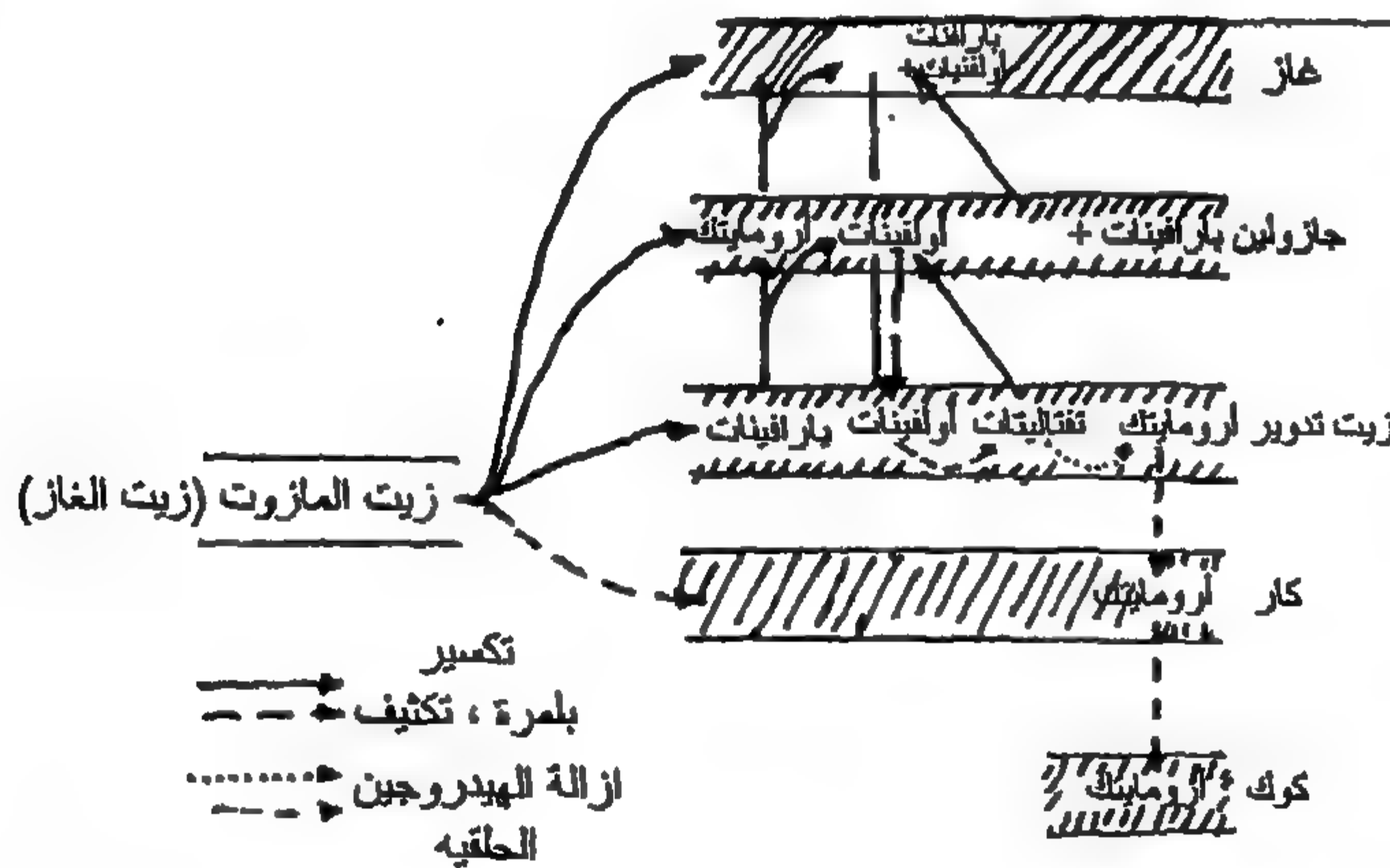
(toluene)

(n-Paraffin)

Aromatic

تكسير غاز الزيت : (Gas-oil cracking) (السولار/ زيت الديزل)

لتكسير السولار/ زيت الديزل، فإن الإطار العام للتفاعل موضح فى الشكل رقم (37).



الشكل رقم (37) عملية التكسير الحرارى

البارافينات تتكسر إلى الأوليفينات وبارافينات أصغر فى مجال الغليان للغاز، الجازولين، السولار/ الديزل. تتكسر سلاسل جانبية من Alkyl، Alkyl Naphthenes، Aromatics لإنتاج (Olefins + Naphthenes) وأروماتيك ذو سلاسل جانبية قصيرة. المواد الأروماتية تتكثف إلى جزئيات ضخمة. كل المنتجات الأولية باستثناء

الأروماتيك تتكسر مع تقدم التفاعل. كذلك الأوليفينات تتبلمر إلى جزئيات كبيرة وتتحول إلى الحلقية (Cyclize) إلى (Naphthenes) متضمنة النفثينات بالتكثيف الحلقى. النفثينات يزال الهيدروجين منها إلى أروماتيك، الأروماتيك الحلقية المكثفة تتكثف إلى جزئيات أكبر ثم إلى الكوك.

التأثيرات الكلية يمكن تلخيصها كالاتى:

- تكسير البارفينات، الألكيل نفثينز، الألكيل أروماتيك إلى غاز، جازولين، مازوت ثم تكسيره.
- تكسير الجازولين إلى غاز.
- تفاعل الأوليفينز (Olefins) لإنتاج جزئيات كبيرة، متضمنة المواد الأروماتيك ثقيلة النهايات (القار) واحتمال الكوك.
- التكسير التالى للسولار/ الديزل الذى تم تكسيره (Cracked) لإنتاج الجازولين والغاز.

تأثير مختلف المعايير فى التكسير :

1- تأثير درجة الحرارة:

ارتفاع درجة الحرارة يقلل من فترة بقاء الشحنة. التغير القليل فى درجة الحرارة يمكن أن يغير عمق التكسير إلى حد كبير، لذلك فإنه من الضرورى الحصول على درجة حرارة بدقة شديدة. ما بين 450°م إلى 550°م لا يوجد تغير فى نوعية المنتج عند نفس عمق التكسير.

2- تأثير الفترة الزمنية للبقاء: (Residence Time)

فترة البقاء لها تأثير كبير على نوعية المنتجات حيث زيادة الوقت تؤدي إلى زيادة الحدة فى التكسير.

3- تأثير الضغط :

تأثير الضغط محدود فقط بالتفاعلات الثانوية (Secondary Reactions) انخفاض الضغط يساعد على إنتاج الغاز بينما الضغط المرتفع يساعد على التكثيف وزيادة إنتاج القار. أى، عند الضغط المنخفض تكون إنتاجية الهيدروكربونات زائدة. زيادة الضغط يقلل من كمية الهيدروكربونات الغير مشبعة فى الغاز والجازولين. لقد وجد أن زيادة الضغط من 10 إلى 40 جوى تقلل من كمية الهيدروكربونات الغير مشبعة فى الجازولين بنسبة 50%. طبقاً لبعض الباحثين، زيادة الضغط تزيد من إنتاجية

الجازولين أى يمكن القول أن زيادة الضغط تزيد من وقت الشحنة وبالتالي زيادة عمق التكسير.

4- تأثير عمق التكسير: (Effect of depth of cracking)

عمق التكسير يتوقف على درجة الحرارة ووقت البقاء. زيادة عمق التكسير تزيد من الرقم الأوكتينى للجازولين، وتكوين الغاز و (Carboids) أى الهيدروكربونات ذات نسبة عالية من الكربون. فى حالة الشحنة الثقيلة تكوين (Carboid) يحد من عمق التكسير. فى حالة مخزون الشحنة الخفيفة تكون النسبة بين الغاز إلى الجازولين هى نفسها حتى حوالى 60% من التحويل وتكتملة العملية حيث بعد ذلك يزداد تكون الغاز، هذا الإنتاج الحرج يثبت عمق التكسير فى حالة شحنة المخزون (Charge stock) الخفيفة. عمق التكسير يكون ثابتاً بحيث أن إنتاجية (Carboids) لا تزيد عن 0.1%.

5- مكونات الكيميائية للتغذية: (Chemical Composition of the feed)

هذا العامل يؤثر على العملية فى أولها فقط. زيادة عمق التكسير، يعنى قلة تأثير المكونات الكيماوية. ولكن مكونات التغذية تؤثر على معدل الإنتاج للمنتجات. زيادة البارافينات فى شحنة التغذية تزيد من معدل إنتاجية الجازولين بينما تغذية (Naphthenic) تقلل من كمية الجازولين.

العمليات التجارية للتكسير الحرارى:

Commercial thermal cracking processes:

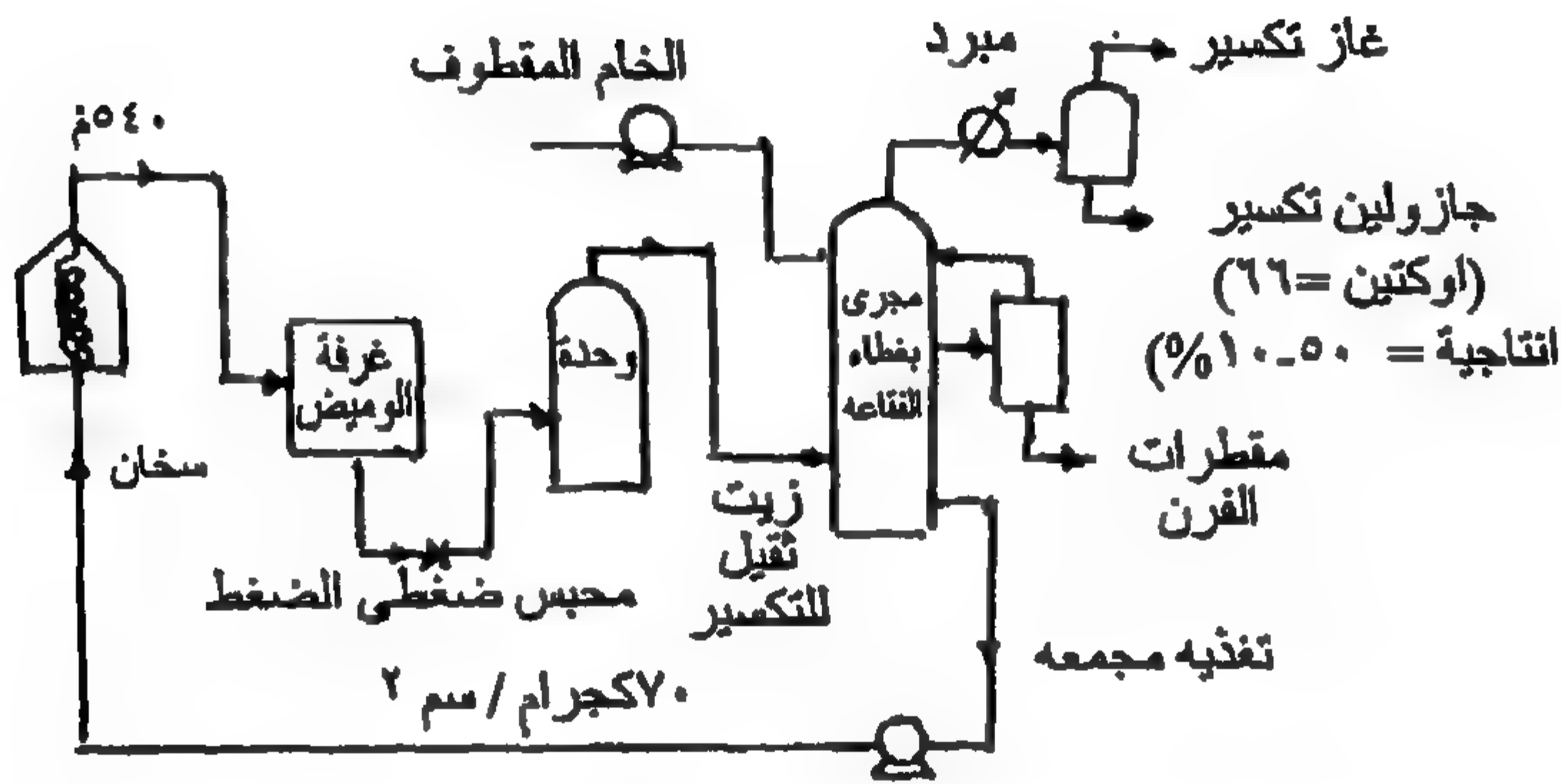
توجد أربع عمليات تجارية مستخدمة للتكسير الحرارى فى مصانع تكرير البترول وهى:

- (Dubbs): طريقة دبس للتكسير الحرارى هى طريقة قديمة فى مصانع التكرير القديمة.
- (Pyrolysis): وهى طريقة التحليل الحرارى.
- Visbreaking : وهى خفض اللزوجة.
- Coking: التكويك.

1- طريقة دبس للتكسير الحرارى:

هذه طريقة قديمة للتكسير الحرارى واستخدمت حتى عام 1939 على السولار والديزل. الزيت الثقيل (الديزل) أو الخام النفطى الذى أزيلت منه المواد المتطايرة

(وهو متبقى التقطير الجوى لخام الزيت) يتم ضخه إلى وحدة تجزئة (Fractionator) المجهزة بكوب أو قلنسوة الفقائيع (Bubble cap) حيث يتم الخلط مع زيت التكسير الثقيل من العملية. يتم تمرير الخليط للتغذية عند ضغط 70 كيلو جرام/سم² خلال فرن الأنبوب حيث يتم أقصى تسخينه حتى 540°م قبل المرور إلى غرفة النقع (Soaking). هذا يوفر فترة توقف التي خلالها يمكن حدوث كمية محكمة من التكسير. يتم خفض الضغط قبل المرور نحو غرفة الوميض (Flash) حيث ينفصل الوقود الثقيل الذي تم تكسيده ثم عندئذ على مجزء كوب الفقائيع (برج التقطير) الذي منه يمر إلى الخارج من أعلا الغاز والجازولين ومقطر الفرن من الجنب. المخطط موضح فى الشكل رقم (38).



الشكل رقم (38) عملية التكسير الحرارى (Dubbs)

2- التحليل الحرارى : (Pyrolysis)

التحليل الحرارى المعتدل يتم أساساً لإنتاج منتجات أخف وهى أساساً الغير مشبعة مثل الأولفين (الإيثيلين) وبلميرات Naphthene، Toulene، Diolofins، Benzenes الخ. يتم عند درجة حرارة مرتفعة (650-700°م) وضغط منخفض. استخدمت هذه الطريقة بهدف إنتاج التولوين. مادة التغذية للتحليل الحرارى المعتدل هى زيت البترول الخام، الكيروسين، والجازولين الطبيعى. يتم الحصول بهذه الطريقة على إنتاجية عالية من الغاز والبنزين والتولوين.

يتم تسخين مادة التغذية فى أفران خاصة. منتجات التحلل الحرارى المعتدل يتم تبريدها وتسليمها إلى برج التجزئة. غاز التحلل الحرارى يتم سحبه من قمة برج التجزئة. المواد الأروماتية (البنزين والتولوين) يتم أخذهم من المقطع المتوسط لبرج

التجزئة. المتبقى (القار الأروماتى، الكربون..الخ) والذي له طبيعة راتنجية يتم صرفه من القاع.

تستخدم عملية التحلل الحرارى المعتدل أساساً لإنتاج الإيثيلين (Ethylene) (وذلك بالتحلل الحرارى لأجزاء البروبيلين والجازولين منخفض الرقم الأوكتينى)، البنزين والتولوين. أفضل درجة حرارة للتحلل الحرارى المعتدل هي من 650°م - 700°م على التوالي لكل من البنزين والتولوين ليكون المنتج الرئيسى.

3- خفض اللزوجة : (Visbreaking)

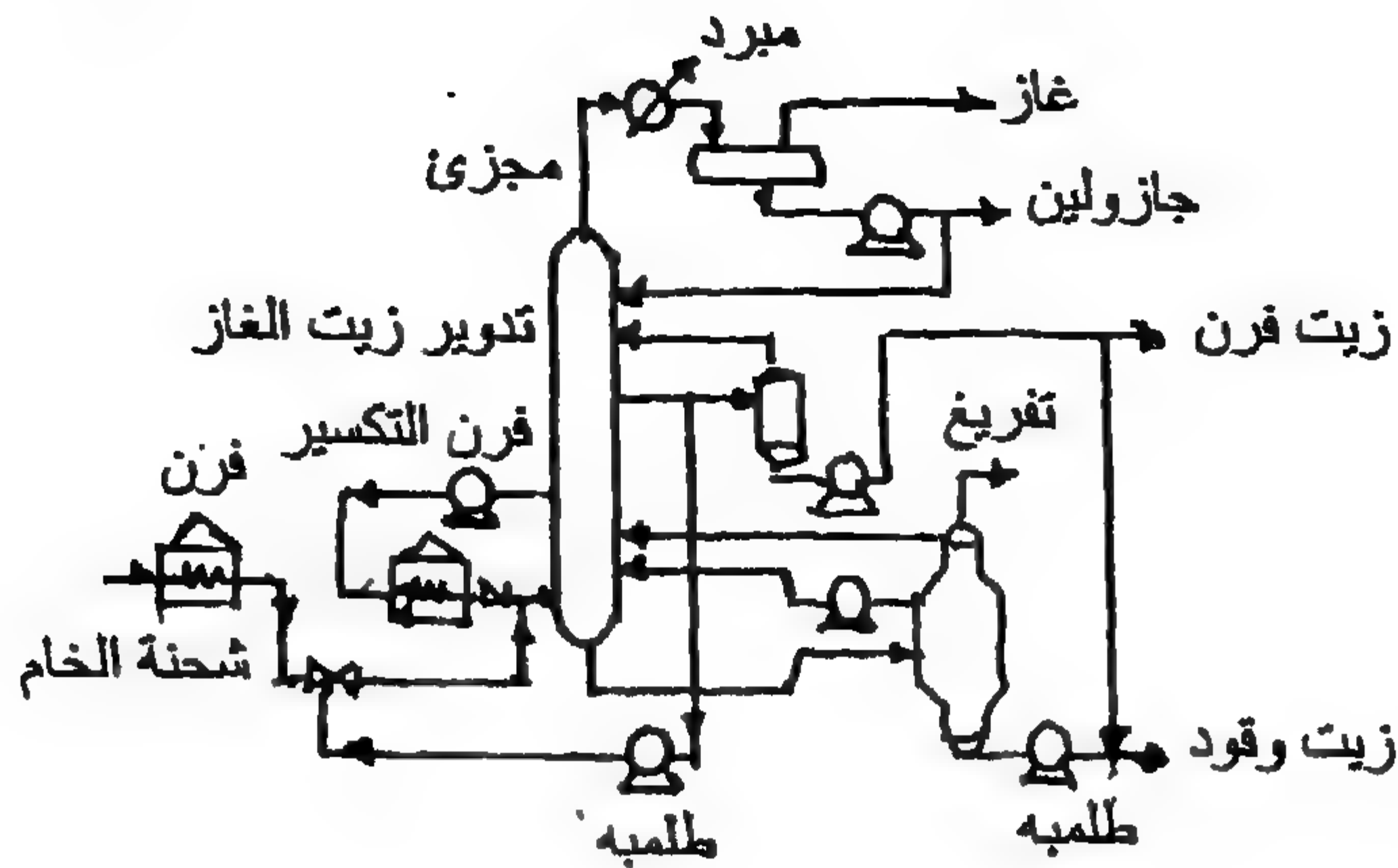
تجرى عملية خفض اللزوجة ونقطة الصب (Pour point) لزيت الوقود والتشغيل (الديزل) بدون تكوين للكوك. مادة التغذية هي المتبقى من وحدة التقطير الجوى أى الزيت الخام المزال منه المواد المتطايرة (Topped Crude) حيث الشحنة ذات (جاذبية $API = 20.3$ ، كربون (contradson) من 10.5 إلى 13%) . المنتج الرئيسى هو زيت الوقود (ديزل) ذو لزوجة منخفضة كذلك ينتج الغاز والجازولين طبقاً لشدة العملية.

تستخدم درجة حرارة أقل فى خفض اللزوجة مقارنة بالتكسير الحرارى ذلك لأن المتبقى له استعداد أكبر للتكويك يفوق غاز الزيت (الديزل). ظروف تفاعلات خفض اللزوجة العادية هي 510°م، 17 كجرام/سم². المنتج هو (على الأساس الحجمى) جازولين = 7%، زيت الغاز (سولار) = 12.4%، زيت الوقود (المازوت) = 80.6%.

لخفض التكويك أثناء خفض اللزوجة يكون المطلوب التسخين السريع والمتساوى وسرعة بخار عالية- لزيادة سرعة البخار يتم خفض البخار/ الماء فى التغذية - الاستعداد للتكويك يقل فى حالة استخدام التقطير بالتفريغ لإنتاج شحنة ثقيلة جداً.

زيت الوقود الثقيل على اللزوجة يتم كذلك تعريضه لخفض لزوجته بما يمكن من ضخه اقتصادياً (مع انخفاض قليل فى الضغط فى خط المواسير) وكذلك إمكان ترزيه بسهولة فى المواقف.

عملية خفض اللزوجة موضحة فى الشكل رقم (39).



شكل رقم (39) تكسير اللزوجة

يتم سحب غاز الزيت الثقيل من أسفل وشحنه في فرن تكسير غاز الزيت الثقيل. يتم تبريد المادة الخارجة وتغذيتها إلى المبخرات التي يتم تغذيتها المفاجئة بخليط من الخارج من فرن خفض اللزوجة.

يتم تغذية قاع البرج المفاجئة (Flashed) في التفريغ وعودة مادة التقطير إلى المجزئ حيث تساعد في عمل شحنة التدوير إلى فرن تكسير غاز الزيت الثقيل. زيت التفريغ يتم خلطه مع غاز الزيت الخفيف لمطابقة المواصفات المطلوبة، وله إنتاج صافي لزيت الفرن.

الخام المزال منه المواد المتطايرة يتم شحنه بالضغط على فرن خفض اللزوجة حيث يتم تسخينه وتكسيده حرارياً. المنتج الخارج من فرن خفض اللزوجة يتم تبريده باستخدام غاز الزيت الخفيف (Light Gas oil). الآن يتم تغذية المنتج الذي تم تبريده إلى مقطع المبخر في برج التجزئة حيث يتم تحويله إلى وميض (Flashed). يتم تجزئه الأبخرة إلى غاز، جازولين، غاز زيت خفيف ومقطر ثقيل في الجزء العلوي من المجزئ.

التكويك: (Coking)

في التكويك تستخدم ظروف تفاعل أكثر حدة نسبة إلى خفض اللزوجة بحيث أن التغذية (Feed) تتحول بالكامل إلى منتجات خفيفة الناتجة من التكسير (مثل الغاز، الجازولين، غاز الزيت ومنتج ثقيل ناتج من تفاعل التكثيف (أي الكوك). التغذية إلى التكويك هي متبقي التكسير الحراري، قار وحدة التحلل الحراري ومتبقي البرج الجوي (شحنة الخام التي أزيل منها المواد المتطايرة)

عندما يكون المنتج الأول فى عملية التكويد هو الكوك عندئذ فإن كلاً من الغاز والجازولين يكونا منتجات ثانوية. ولكن عندما يكون الجازولين هو المنتج الأول فإن الكوك يكون عندئذ هو المنتج الثانى. يمكن إنتاج كوك بترولى ذو نوعية عالية بهذه الطريقة (محتوى رماد $< 0.5\%$ مادة متطايرة 5-7%). مثال لمنتج فى التكويد عندما تكون التغذية متبقى التكسير الحرارى كالاتى :

غاز = 13%

جازولين = 7%

زيت الغاز (سولار) = 49%

كوك = 31%

رقم الأوكتين للجازولين = 65.

إنتاج الجازولين قد يصل إلى 16% إذا كانت التغذية متبقى البرج الجوى وإنتاجية الغاز يتم خفضها. الجازولين المنتج بواسطة التكويد يسمى (Coker gasoline) وهو غنى بالمواد الأروماتية (20-30%) والمواد الغير مشبعة (40-60%).

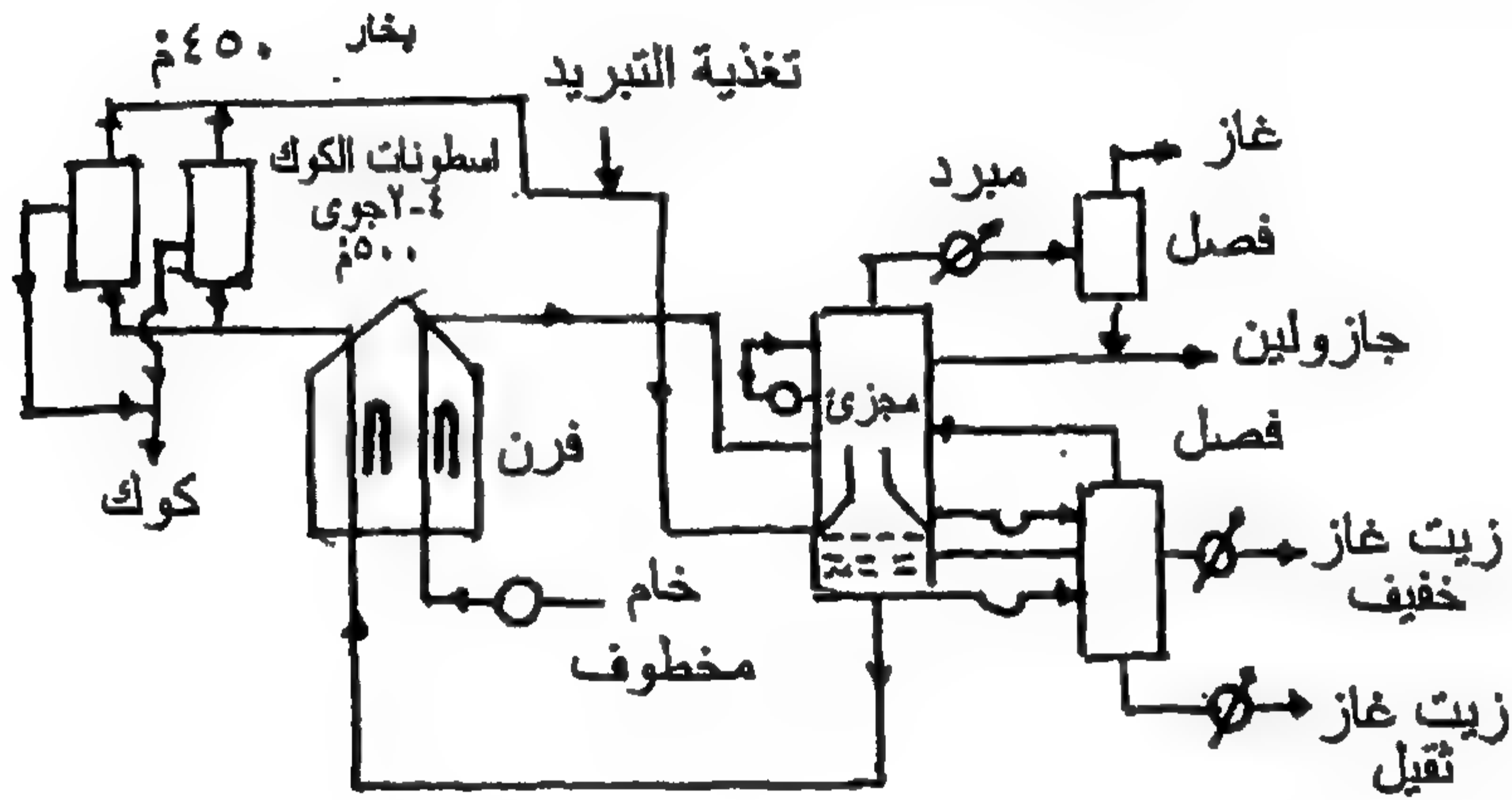
نوعية المنتج من وحدة التكويد تتوقف على التغذية. إنتاجية الغاز وجازولين التكويد تزداد بزيادة درجة الحرارة ولكن إنتاجية زيت الغاز (Gas oil) (السولار) تقل. إنتاجية زيت الغاز تزداد بالتكويد عند ضغط منخفض. عند ضغط عالى يتم الإنتاج الزائد من الغاز والكوك والمنتج السائل يحتوى على زيادة من الجازولين. الرقم الأوكتينى لجازولين التكويد يزداد بزيادة درجة الحرارة. ولكن جازولين التكويد المنتج عند درجة الحرارة العالية يكون غير مستقر أو يتطلب عمليات تشطيب مثل معالجة الطفلة (Clay treating) أو الهدرجة المعتدلة. الغازات المنتجة عند درجة الحرارة المرتفعة (مثل 525°م) تكون بمحتوى من الأوليفنز حتى 50% (More olefinic).

توجد عمليات التكويد ذات المرحلة الواحدة (Batch)، شبه المستمرة (والتي تسمى كذلك عملية التكويد المتأخرة) والمستمرة. الكوك المنتج يسمى الكوك البترولى والذى يستخدم فى صناعة أقطاب الكربون المستخدمة أساساً فى صناعة الألومينوم، فرش المحركات (Motor brushes) والبطاريات الجافة..الخ.

عملية التكويد المؤجلة (Delayed coking process)

فى هذه العملية يتم إنتاج الكوك من التغذية بزيادة زمن التكسير للمجال السائل. وحدة نوع فرن التكويد يسمى المكوك المؤجل، لأنه يسخن الخام المخطوف المختزل

المنزوع منه المواد المتطايرة إلى درجة حرارة التكويد (500°م) بسرعة حيث يحدث القليل من التفاعل حيث الشحنة تكون في الفرن. المنتج الخارج من الفرن يتم خروجه عند 500°م إلى أسطوانة الكوك الضخ الذي يعمل عند 2-4 ضغط جوى حيث يظل لحين أن يتكسر ويمر في شكل بخار أو تكثيف إلى الكوك. عند إمتلاء الأسطوانة، فإنها تخرج من الخدمة ويتم تبخيرها (Steamed) لإزالة المادة المتطايرة من الكوك. يتم عندئذ تقطيع الكوك بنافورة مياه عند ضغط حوالى 80 جوى وإزالته من الأسطوانة. الأسطوانة التى تمت نظافتها تعود إلى الخدمة. تستخدم أسطوانتين أو أكثر على التوازن وتدخل في الخط من 24 ساعة وتخرج للنظافة لمدة 24 ساعة. مخطط لعملية التكويد المؤجلة (Delayed) موضح فى الشكل (40).



شكل رقم (40) عملية التكويد المؤجلة

التكسير بالعامل الوسيط : (Catalytic cracking)

تكسير شحنة التغذية فى وجود العامل الوسيط تعطى إنتاجية أكبر ورقم أوكتين أعلا للجازولين يزيد عن ما يمكن بالتكسير الحرارى أو بالتهذيب (Reforming). هذا بالإضافة إلى انخفاض حدة العمل حيث يكون كلاً من الحرارة والضغط منخفضين أى 450-550°م، 0.5 - 1.5 جوى.

التغذية للتكسير بالعامل الوسيط:

التغذية تتراوح ما بين غاز الزيت الخفيف (السولار) إلى الخام الذى تم انتزاع المواد المتطايرة منه (Reduced crude). لإنتاج جازولين الطائرات فإن مجال الغليان للتغذية (Feed) يجب أن يكون ما بين 350 - 420°م، بينما لإنتاج جازولين المحركات فإن المجال يكون من 350 إلى 500°م.

شحنة التغذية هي عموماً:

- أ- الزيت الخام/ المنتجات الأولية للزيت الخام.
- ب- كيروسين والسولار من وحدة التقطير الجوى.
- ج- مقطر التكويك - هذا يساعد على ترسيب الكوك على العامل الوسيط.
- د- زيت التزليق الخفيف (من وحدة تصنيع زيوت التزليق) - تكسيره ينتج مركبات أروماتية التى تتحلل لإنتاج رواسب على العامل الوسيط.
- هـ- الخام المزال منه الأسفلت - يمكن أن يحتوى مكونات معدنية ضارة.

ولكن، المقطرات المباشرة والبسيطة دون تكسير (Straight run distillates) هي أفضل تغذية للتكسير بالعامل الوسيط. كفاءة التغذية تتوقف على مجال الغليان، توزيع أنواع الهيدروكربون، تركيز الكبريت والنيتروجين، المكونات المعدنية وكربون (Conradson). عند التحويل الثابت، تزداد إنتاجية الجازولين والفحم مع مجال الغليان لماده التغذية بينما إنتاجية الغاز الجاف، البيوتين تقل. الرقم الأوكتينى لجازولين التكسير بالعامل الوسيط يقل إذا كانت درجة حرارة الغليان الأولية لشحنة التغذية أقل من 250°م. المكونات الكيماوية لمادة التغذية تؤثر على الإنتاجية فى عملية التكسير بالعامل الوسيط. كلما كانت التغذية أكثر فى المحتوى من المواد (Naphthenic) كلما زادت إنتاجية الجازولين.

مادة التغذية الثقيلة ذات درجة حرارة الغليان العالية (وتحديداً المخلفات المتبقية) تحتوى كميات كبيرة من (Conradson carbon) ومعادن والتي ترسب على العامل الوسيط. ترسيب الكربون يقلل من طاقة هذه الوحدات ذات الطاقة المحدودة للتجديد. ترسيب المعدن على العامل الوسيط يغير من تفضيله فى إتجاه جازولين أقل وكوك أكثر. لمقاومة هذا التأثير فإنه يتم التخلص من جزء من العامل الوسيط واستبداله بعامل وسيط جديد.

العوامل الوسيطة المستخدمة فى التكسير بالعامل الوسيط:

(Catalysts used in catalytic cracking)

العوامل الوسيطة الأولية التى استخدمت كانت الطفلة الطبيعية أو الصناعية مثل طفل البنتونايت أو (Montmorillonite) المنشط بحامض الكبريتيك. العوامل المساعدة المستخدمة حالياً هي المعدنية والتى تشمل البلاتين، الكروم، والحديد، والنيكل، العوامل المساعدة المخلقة المستخدمة حالياً تشمل كلاً من سيليكات ألومينا وسيليكات مجزياً.

الخواص المحببة في العامل الوسيط هي:

- تفاعلية عالية.
- تفضيلية جيدة.
- قوة وصلابة كافية.
- عدم وجود كبريت، نيتروجين ومكونات معدنية.
- سهولة إعادة تنشيطه.
- مساحة سطحية عالية.
- مسامية عالية (حوالي 50%).

حجم العامل المساعد الجيد في عملية التكسير بالعامل الوسيط في الطبقة المتحركة هو من 3 - 5 ملليمتر وذلك للعامل الوسيط المعاد تنشيطه من 3-4 ملليمتر. في العامل الوسيط لطبقة التميؤ للتكسير فإن حجم العامل الوسيط هو حوالي 20-40 ميكرون.

في التكسير بالعامل الوسيط بطبقة التميؤ، فإن مواد سيليكات - مجنزيا تعطى أعلا إنتاجية من الجازولين بينما سيليكات-ألومينا تعطى أعلا رقم أوكتين للجازولين. طفلة البنتو ثابت هي في المتوسط ما بين كلاهما.

الملوثات المعدنية في شحنة التغذية تقلل من إنتاجية الجازولين وتزيد من إنتاج الكوك. الأملاح مثل كلوريد الصوديوم في حالة وجوده في شحنة التغذية يضعف من نشاط وتفاعلية العامل الوسيط. مركبات النيتروجين الموجودة في شحنة التغذية يتم إمتزازها على العامل الوسيط وتضعف من نشاطه وتفاعليته. ولكن، حرق النيتروجين أثناء إعادة تنشيط العامل الوسيط يمكنه من استعادة نشاطه كاملاً. كذلك يحدث توقف لنشاط العامل الوسيط عند التعرض للبخار عند درجات الحرارة المرتفعة. استهلاك العامل الوسيط هو 0.1 - 0.4% من شحنة التغذية شاملاً الفقد في الفصل الحلووني.

تفاعلات التكسير بالعامل الوسيط :

تفاعلات التكسير هي تفاعلات ماصة للحرارة (Endothermic) بينما إعادة تنشيط العامل الوسيط منتجاً للحرارة (Exothermic). التفاعل الذي يحدث أثناء التكسير الحراري يتم تعجيله بالتكسير في وجود العامل الوسيط.

- البارافين (Paraffin) يتكسر أسرع إلى بارافينات أقل، أو لفينات N-paraffins يتكسر 5-60 ضعف مقارنة بعملية التكسير الحراري المقابلة.
- I-Paraffins تتكسر أسرع من N-paraffins.

- تفاعل الحلقية بإزالة الهيدروجين (Dehydrocyclisation) ينتج عنه تكون المركبات الحلقية (مثل الأروماتية) من (Parrafins) مثال:

Dehydro cyclisation



- الأولفينز (Olefins) أكثر نشاطاً وتفاعلية تتكسر 100-1000 ضعف أسرع من العملية الحرارية.
- الأولفينز يحدث أزمرة (Isomerisation) لإنتاج كوك، Iso-Olefins (حيث الكوك بنسبة H/C مرتفعة).
- حدوث بلمرة للأوليفنز.
- تكسير Alkenes , Naphthenes.
- المواد الأروماتية ليست متجاوبة لظروف التكسير بالعامل الوسيط، حيث أنها مستقرة على عكس حالات التكسير الحرارى فى الحالات الحادة تنتج رواسب كربون.
- ولكن Alkyl Aromatics (مثل الكيل بنزين) ذات سلسلة جانبية من ذرة الكربون أكبر من 2 تعطى Olefins, Aromatics عند التكسير بالعامل الوسيط.



سهولة التكسير للألكيل أروماتيك يزداد طبقاً لطول السلسلة الجانبية على الأقل حتى طول أربع ذرات كربون.

عمليات التكسير بالعامل الوسيط:

طبقاً للحالة الطبيعية لطبقة العامل الوسيط يوجد ثلاث عمليات رئيسية للتكسير بالعامل الوسيط وهى:

- عملية التكسير بالعامل الوسيط للطبقة المثبتة لهوردري (Hourdry).
- التكسير بالعامل الوسيط بالطبقة المتحركة (Thermofer cracking).
- عملية التكسير بالعامل الوسيط بطبقة التميؤ.

طريقة هوردرى بالطبقة المثبتة :

عملية التكسير بالعامل الوسيط هذه كان أول استخدام لها عام 1936 وأصبحت ملغاة الآن وذلك مع تطوير عملية الطبقة المتحركة وطبقة التميؤ.

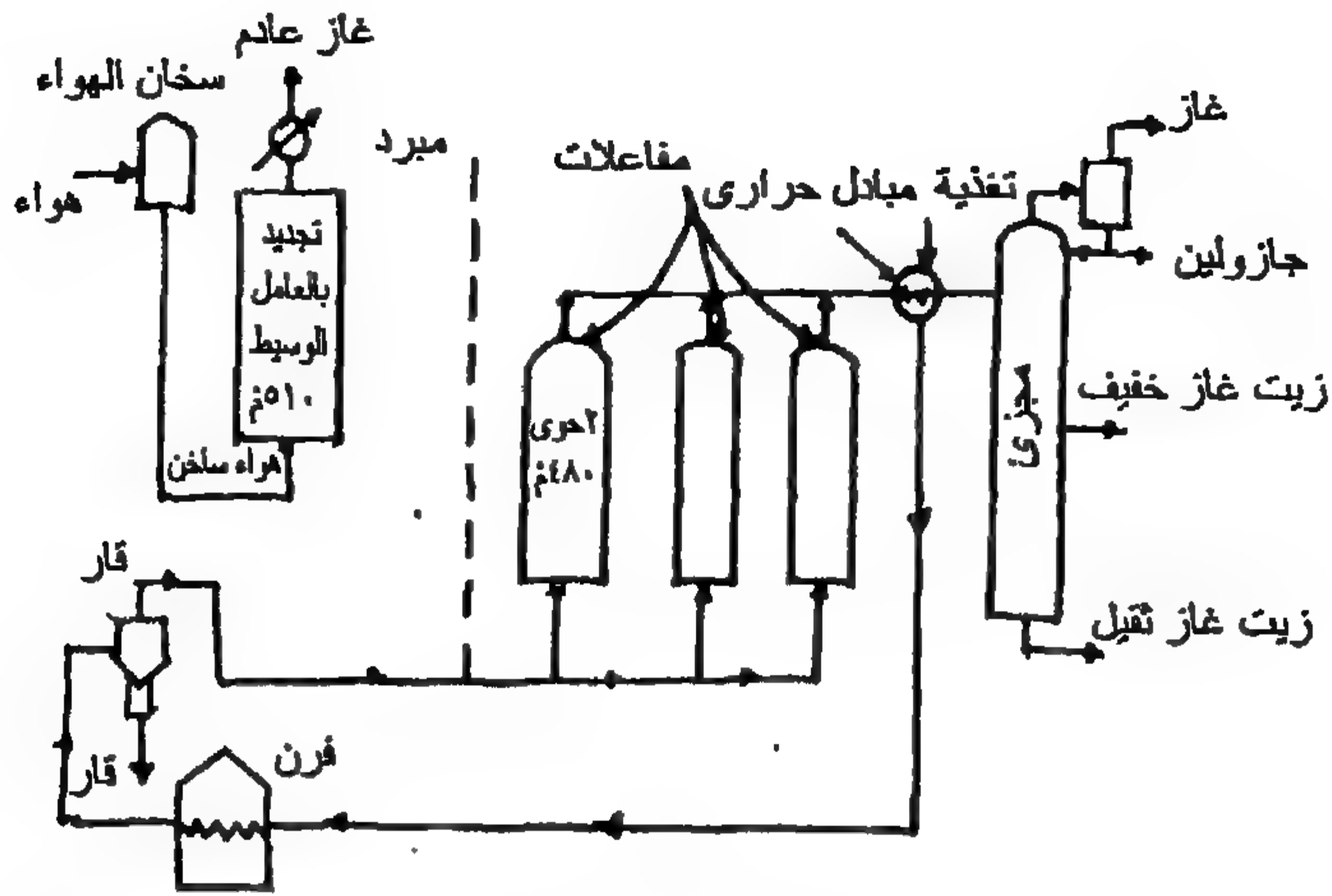
فى هذه العملية، يكون العامل الوسيط (سيليك - ألومينا) فى شكل حبيبات مضغوطة محتجرا فى المفاعلات (أغلفة العامل الوسيط) المنظمة عمودياً فى مجموعة من ثلاث. المفاعلات تكون مبادلات حرارية أنبوبية التى توفر الحرارة اللازمة لتكسير الجزئيات الثقيلة من شحنة التغذية وإزالة الحرارة المنبعثة عند حرق الكربون على العامل الوسيط أثناء دورة إعادة التنشيط.

تشغيل العملية هو حلقى حيث يحدث فى أربع مراحل ومستهلكاً وقت كلى 30 دقيقة مثل:

- زمن التفاعل - 10 دقيقة عند حوالى 2 كيلو جرام/سم²، 5480م.
- التنظيف (Purging) - 5 دقائق.
- إعادة تنشيط العامل الوسيط - 10 دقائق عند 5510م.
- التنظيف - 5 دقائق.

درجة حرارة طبقة العامل الوسيط يتم إحكامها بتدوير خليط من مصهور الأملاح القلوية المعدنية خلال أنابيب رأسية خلال قلب المفاعل. عمر العامل الوسيط هو حوالى 18 شهراً ولكن إنتاجية الجازولين تنخفض من 52 إلى 40% خلال تلك الفترة. رقم الأوكتين للجازولين المنتج هو حوالى 73.

يتم توفير العديد من المفاعلات (عموماً فى مضاعفات 3 أى 3، 6، 9، 12) فى الوحدة التجارية بحيث أن التغذية يمكن أن تتحول حلقياً من مفاعل غير منشط إلى واحد منشط. يتم عمل إجراءات تسخين العامل الوسيط أثناء تفاعل التكسير (الذى هو ماص للحرارة) وتبريد العامل الوسيط أثناء التنشيط (الذى هو منتج للحرارة). مخطط للعملية موضح فى الشكل رقم (41).



شكل رقم (41) عملية التكسير بالعامل الوسيط بالطبقة الثابتة

نموذج للميزان المادى للتكسير بالمعامل الوسيط

بالنسبة لشحنة تغذية لها:

أ- مجال غليان = 320 - 500 م

ب- جاذبية نوعية = 0.9128

ج- كبريت = 1.9%

نقطة صب = 30 م

عند تعريض شحنة التغذية هذه إلى التكسير بالعامل الوسيط عند 450 م و 0.5 ضغط جوى، أعطت المنتج الآتى:

غاز (متضمناً أقسام C_4) = 13% بالوزن

C_3 ← جازولين (حتى نقطة الغليان النهائية عند 200 م⁵) = 24%.

غاز الزيت الثقيل (ديزل) = 26.9%

غاز الزيت الخفيف (سولار) = 24%

كوك = 5%

فاقد = 2.3%

تأثير ظروف التفاعل :

ما يحدث فى الطبقة المتحركة أو طبقة التميؤ لمفاعل التكسير بالعامل الوسيط يتوقف على درجة الحرارة، الضغط، الفراغ، نسبة العامل الوسيط إلى الزيت المار

خلال المفاعل، تركيز الكوك على العامل الوسيط الداخلى والخارج ونشاط العامل الوسيط. المجال العادى لكل متغير موضح فى الجدول التالى.

جدول (17/1) تأثير ظروف التفاعل

البيانات	فى وحدة التكسير بالعامل الوسيط بطبقة التميؤ	فى وحدة التكسير بالعالم الوسيط فى الطبقة المتحركة
* درجة حرارة المتفاعل °م	540 – 475	500 – 455
ضغط المفاعل، كجرام/سم ²	1.1 – 0.7	1.0 – 0.4
السرعة الفضائية كجرام زيت/الساعة/كجرام عامل وسيط	3 – 0.5	4 – 1
الكربون فى العامل الوسيط المنشط الوزن %	0.8 – 0.3	0.1
الكربون فى مخلفات العامل الوسيط الوزن %	2 – 0.5	-
أقصى درجة حرارة للتشيط	595 °م	680 °م

تأثير درجة الحرارة :

عند زيادة درجة الحرارة فإن معدل التفاعل يزداد لكل 40 °م زيادة، فإن معدل التحلل يتضاعف. لتحول معين، كانت إنتاجية الجازولين قد انخفضت عند درجة الحرارة المرتفعة. عند زيادة درجة الحرارة مع استمرار إنتاجية الجازولين عندئذ فإن معدل تكوين الكوك يقل عند قلة زمن المكوث. يتم ذلك فى عملية من مرحلتين. ارتفاع درجة الحرارة ينتج جازولين ذو محتوى مرتفع قليلاً من الكبريت.

تأثير الضغط:

عند زيادة ضغط المفاعل عن زمن المكث الذى ينتج عنه زيادة فى المواد الغير مشبعة فى المنتج وانخفاض رقم الأوكتين للجازولين. عند تحويل معين، زيادة الضغط تزيد من إنتاج الكوك.

تأثير نسبة العامل الوسيط إلى الزيت:

التحول يزداد بزيادة نسبة العامل الوسيط إلى الزيت حيث أنها تقلل من الوقت اللازم للعامل الوسيط ليمر خلال المفاعل كما أنها تقلل من درجة عدم التشيط من إنتاج الكوك. عند تحول معين ودرجة حرارة معينة، نكون إنتاجية الكوك أعلا عند زيادة نسبة العامل الوسيط إلى الزيت.

تأثير تركيز الكوك على العامل الوسيط:

قلة تركيز الكوك إلى العامل الوسيط. تعنى أن النشاط المؤثر للعامل الوسيط يكون أفضل. يقل تركيز الكوك مع زيادة نسبة العامل الوسيط إلى الزيت. فى حالة العامل الوسيط (سيليك - ألومينا)، فإن زيادة تركيز الكوك تساعد فى زيادة إنتاج الكوك.

تأثير نشاط العامل الوسيط:

مع انخفاض نشاط العامل الوسيط، فإن التحول ينخفض. معدل الإنتاجية يقل عند انخفاض النشاط، لذلك فإنه يتم أحيانا التخلص من العامل الوسيط لإمكان إضافة عامل وسيط جديد بهدف زيادة النشاط وتحسين الإنتاجية.

خواص المنتج:

• الغاز المنتج يشمل أساساً البروبين (Propane)، Propylene (المستخدم أساساً فى البلمرة).

• الجازولين الذى به زيادة من المواد الأروماتية، (Iso-Paraffins) له رقم أوكتين مرتفع. ثلث إجمالى جزء الجازولين يكون من الأولوفينات (Olefins). حوالى ربع (C₄) يكون مصاحباً لجزء الجازولين. الجازولين له نقطة غليان نهائية 200°م. 40% من الجازولين يتبخر خلال 100°م.

زيت الغاز الخفيف (السولار) الذى له مجال غليان من 200-320°م المنتج له رقم أوكتين 25-35 إذا كانت التغذية المرتدة (Feed Back) غنية بالمواد (Naphthenes, Aromatics). ولكن فى حالة التغذية من الزيت ذو الأساس البارافينى (Paraffinic Base oil) عندئذ يكون رقم الأوكتين 45-55. وهو يحتوى على 30-55% أروماتيك، 6% أوليفينز.

• زيت الغاز الثقيل (المازوت) هو آخر جزء من وحدة التكسير. لزوجته ونقطة الصب تشبه ذلك لشحنة التغذية. جاذبيته النوعية حوالى 0.89-0.96. زيت الغاز الثقيل هذا يستخدم كتغذية للتكويك أو التكسير الحرارى التقليدى أو كزيت وقود.

التكسير بالعامل الوسيط بعملية الطبقة المتحركة:

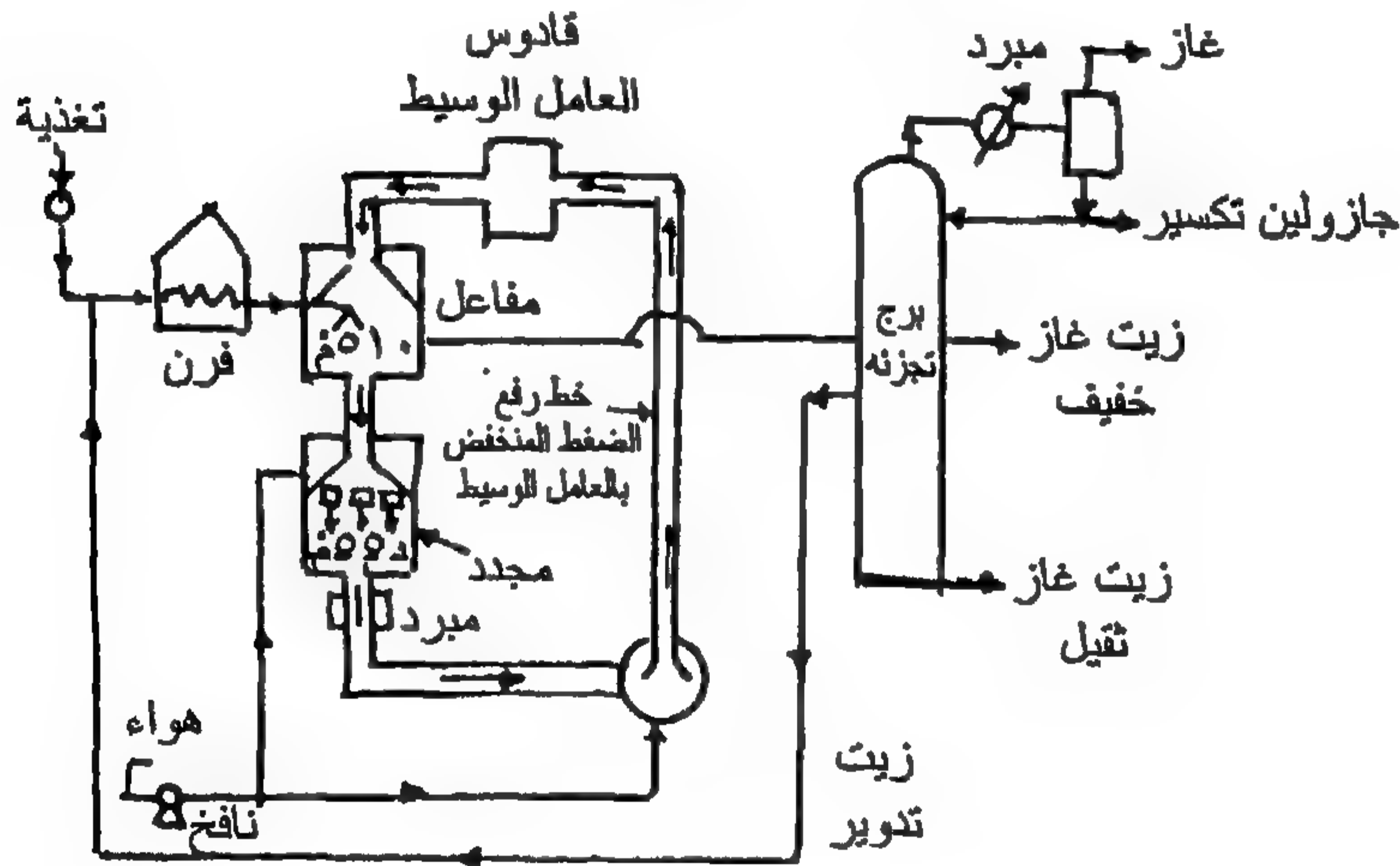
Thermofer catalytic cracking (TCC) Moving Bed Process

فى هذه العملية، تسقط حبيبات العامل الوسيط المنشطة (تشبه لتلك فى عملية Houdry) من قادوس علوى نحو المفاعل حيث تلتصق مع التغذية التى تبخرت جزئياً. العامل الوسيط والزيت يمكن أن يتدفقا فى اتجاهات متعاكسة نحو مقطع حيث منتجات

التكسير يتم فصلها وتزال. عادة يتم الحصول على زيت إضافي وذلك باستخدام البخار لتجريد العامل الوسيط (أى بتبخير العامل الوسيط عند قاعدة المفاعل). العامل الوسيط التالف (ساخن، مغطى بالكربون) يتم نزوله بالجاذبية إلى وحدة إعادة التنشيط حيث التيار المعاكس من الغاز العادم ذو المحتوى المنخفض من الأكسجين يستخدم فى حرق الكوك المرسب. العامل الوسيط المحتوى على 2-4% بالوزن من الكوك عند درجة حرارة حوالى 450°م يتم إعادة تنشيطه إلى محتوى من الكوك 0.5% ويترك عند 550°م.

المبرد عند قاع المنشط يقلل من درجة حرارة العامل الوسيط إلى المستوى المطلوب للدخول فى خط الرفع حيث يستخدم ضغط منخفض 0.15 - 0.2 كجرام/سم² لرفع العامل الوسيط إلى القادوس. تستخدم سرعة عالية من 20-30 متر فى الثانية فى خط رفع العامل الوسيط.

مخطط لعملية الطبقة المتحركة موضح فى الشكل (رقم 42)



شكل رقم (42) مخطط لعملية طبقة التيمؤ للتكسير الحرارى

نسبة العامل الوسيط إلى الزيت = 2 : 5

نسبة التدوير = صفر - 2 تظل فى عملية الطبقة المتحركة

النتائج التقليدية أوضحت:

إنتاجية الجازولين = 43-56%، زيت الغاز الخفيف (سولار) = 15-27%

زيت الغاز الثقيل (ديزل) = 17-19%، كوك = 5%

رقم الأكتين للجازولين = 95% ، استهلاك العامل الوسيط = 0.2 رطل/برميل الزيت = 0.57 كجرام/م³ زيت.

عملية التكسير بطبقة التميؤ للعامل الوسيط:

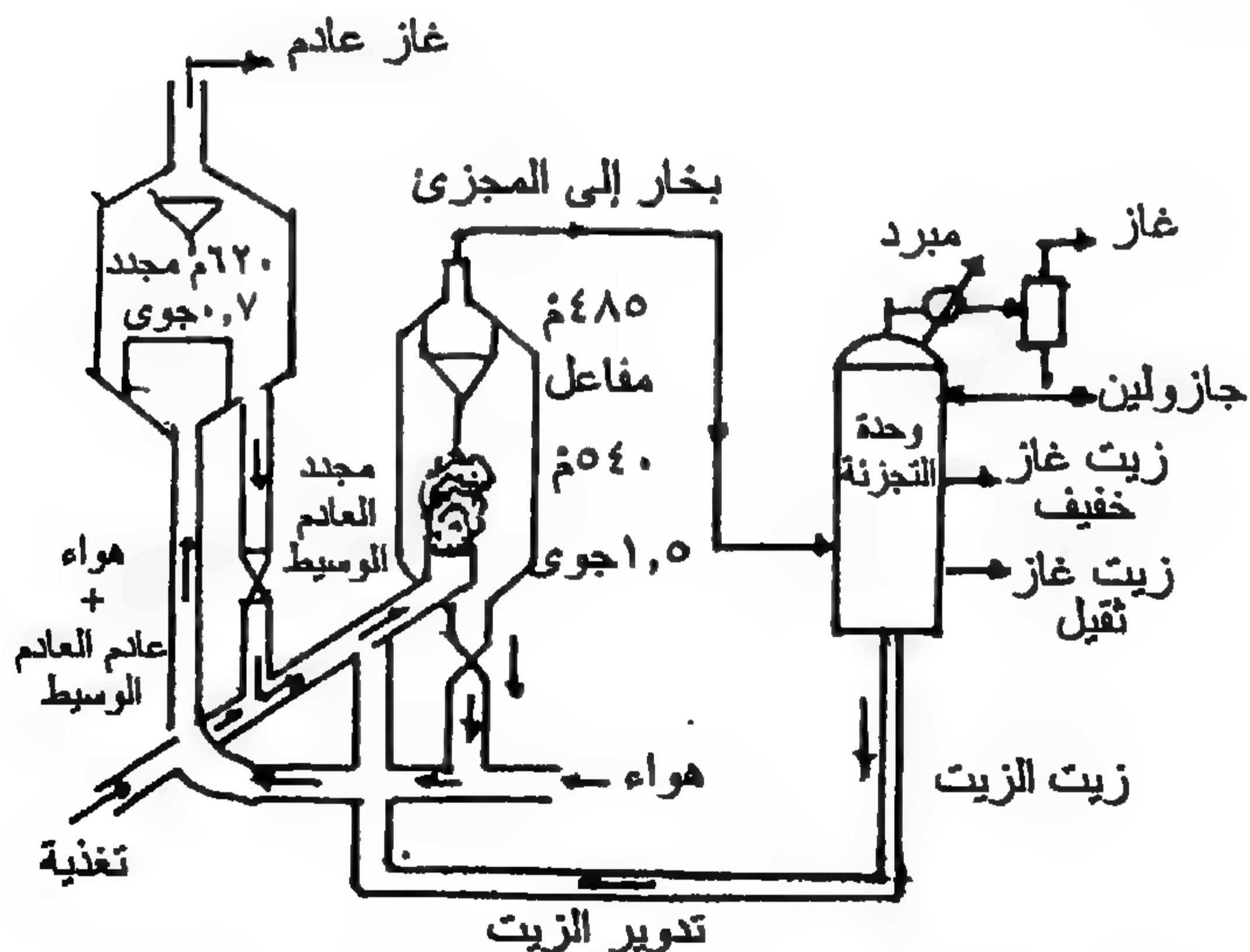
Fluidised bed catalytic cracking process:

التكسير بطبقة التميؤ للعامل الوسيط هي العملية المستخدمة على نطاق واسع فى مصانع تكرير البترول. العامل الوسيط يكون فى شكل مسحوق ويتم تدويره بين وعائين عامودين يعملان كمفاعل وكمنشط.

طبقة التميؤ للمسحوق يتم الحصول عليها بضغط البخار خلال أعمدة من المسحوق لحين الوصول إلى أدنى سرعة تميؤ التى عندها يتم تنظيم حبيبات العامل الوسيط فى شكل احتواء مفكك فى مسار الغاز بحيث أن يتم تدفقه كمائع. زيادة خفيفة فى سرعة الغاز تسبب تدفق البخار خلال منطقة ذات تركيز منخفض من المواد الصلبة التى فيها المعدل العالى لانتقال الكتلة ما بين سطح العامل الوسيط والغاز تمكن من استمرار معدلات التفاعل العالية والمعدل العالى للانتقال الحرارى.

ماسورة العامل الوسيط المزودة بمحبس تحكم تبرز من قاع كل وعاء، حيث مخرجها متصل بخط مواسير نحو قاعدة وعاء آخر.

مبدأ العمل لعملية التكسير بالعامل الوسيط ذات المرحلة الواحدة للتميؤ موضح فى الشكل رقم (43).



شكل رقم (43) التكسير بالعامل الوسيط (المرحلة الواحدة)

تسلسل ما يحدث في التكسير بتميو العامل الوسيط كما هو موضح فى الشكل السابق هو كالاتى:

أ- يتم تسخين التغذية وتبخيرها بتدفق من العامل الوسيط المار نحو المفاعل عند حوالى 540 م. ينفصل العامل الوسيط من البخار ويسقط نحو قاع المفاعل حيث يتدفق منه مع الهواء نحو المسترجع (Regenerator).

ب- فى المسترجع، ترتفع درجة الحرارة إلى حوالى 680 م بسبب احتراق الكربون على العامل الوسيط. العامل الوسيط المسترجع يتدفق إلى أسفل الماسورة القائمة نحو تغذية شحنة الزيت الطازجة.

ج- بخار التكسير يمر من قمة المفاعل إلى برج التجزئة الذى يتم منه إعادة تدوير الأجواء الثقيلة خلال المفاعل وسحب المنتج إلى الخارج.

نسبة العامل الوسيط إلى الزيت هى 5 إلى 15 والسرعة الفضائية للمفاعل هو 3 كيلو جرام زيت/ الساعة/ كجرام عامل وسيط. نموذج لنتائج من العملية ذات المرحلة الواحدة كالاتى:

إنتاجية الجازولين - 53 - 59%، زيت الغاز الخفيف - 18 - 25%.

زيت الغاز الثقيل = 2-3% ، الكوك = 5-8%

رقم الأوكتين للجازولين = 92 - 94 (بدون إضافة الرصاص).

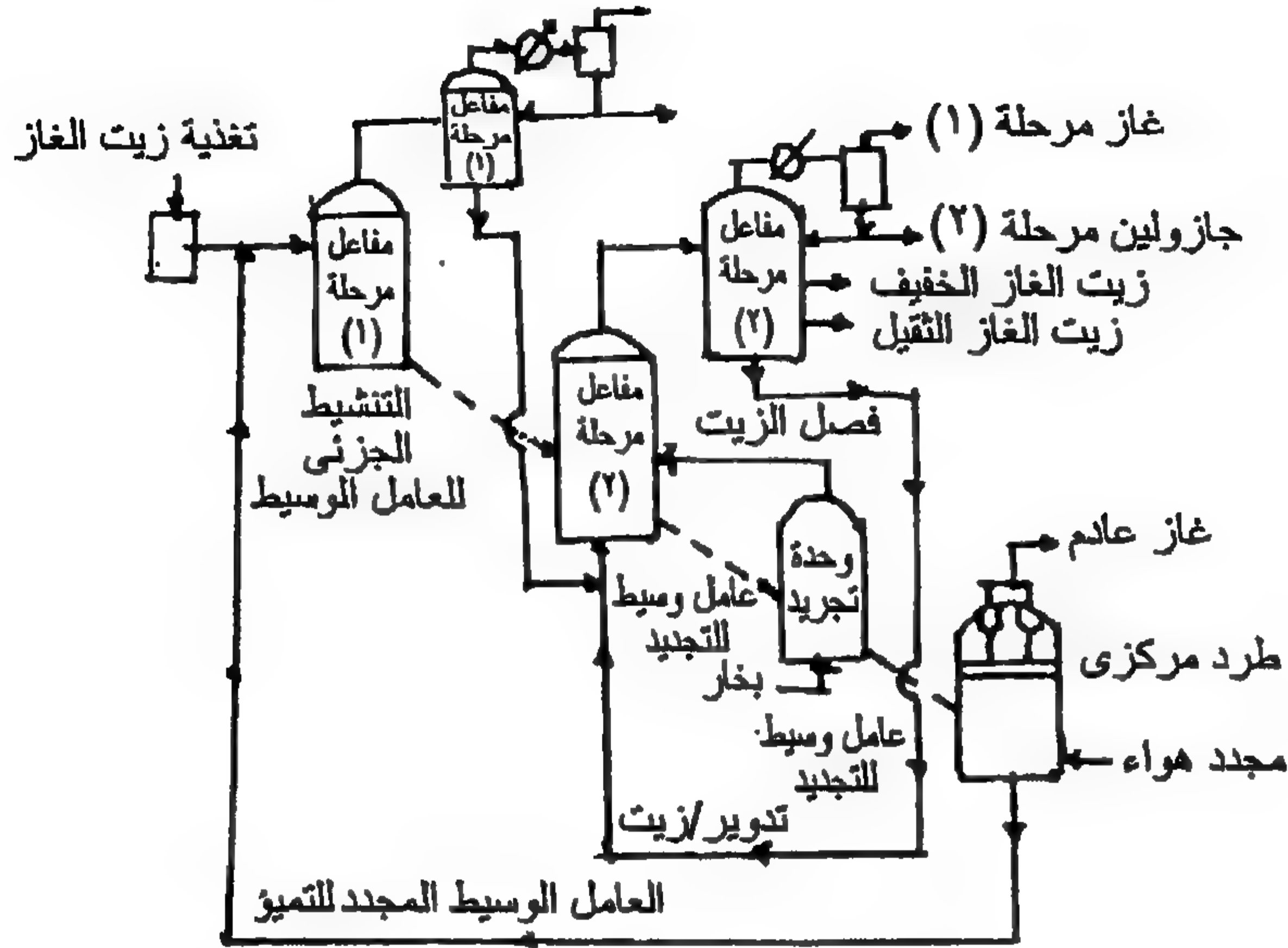
عملية التكسير ذات المرحلتين بتميو العامل الوسيط :

Two stage fluidized catalytic cracking process:

فى هذه العملية يتم تفاعل التكسير بالعامل الوسيط فى مرحلتين ولذلك يزال المنتج من وحدة برج التجزئة. فى عملية المرحلتين، تتاح مرونة كبيرة لتغيير بناء المنتج من شحنة تغذية معينة، مثال: إنتاج الجازولين يمكن زيادته بإدخال تدفقات تدوير نحو مراحل التكسير.

فى هذه العملية فإن كلاً من التغذية مع العامل الوسيط المسترجع يسير فى اتجاه معاكس إلى أعلا خلال رافع (Riser) نحو مفاعل المرحلة الأولى. المادة من هذا المفاعل يتم فصلها إلى غاز وغازولين فى المرحلة الأولى للمجزي. التغذية التى لم يتم تحويلها أو التى تم تحويلها بدرجة غير كافية مع العامل الوسيط الذى تم إعادة تنشيطه جزئياً تدخل نحو مفاعل المرحلة الثانية حيث يمكن إحداث تكسير إضافى. هذا العامل الوسيط الذى أصبح غير صالح يتم إعادة تنشيطه وإرساله نحو مفاعل المرحلة الأولى.

الشحنة الإضافية التى لم يتم تحويلها من العامل الوسيط يتم استعادتها فى وحدة التجريد بالبخار (Steam stripper) وإرسالها إلى مفاعل المرحلة الثانية حيث من البخار ترسل إلى مجزئ المرحلة الثانية لسحب المنتج. الشكل رقم (44) يوضح العملية.



شكل رقم (44) عملية التكسير بالعامل الوسيط ذات المرحلتين بالتيمو

فى عملية التكسير على مرحلتين بالعامل الوسيط يتم عادة استمرار المعايير الآتية:

ظروف المفاعل = 450 - 520 م، ضغط 8-15 كجرام/سم²

ظروف التنشيط = 550 - 600 م، ضغط 1.3 - 1.6 كجرام/سم²

نسبة العامل الوسيط/ الزيت = 5-15

متوسط استهلاك العامل الوسيط = 0.6 رطل/برميل تغذية

= 1.7 كجرام/م³ من التغذية

رقم الاوكتين للجازولين المنتج من هذه العملية هو = 97.

التكسير فى وجود الهيدروجين: (Hydrocracking)

التكسير فى وجود الهيدروجين يسمى التدمير الهيدروجينى (Destructive Hydrogenation) ويؤدى إلى تكوين مركبات مشبعة ذات وزن جزيئى منخفض بتكسير الأجزاء الثقيلة والمتبقيات تحت تأثير الهيدروجين. الهيدروجين يعيق

تكوين القار والكوك وكذلك يرفع قابلية التكسير للمركبات الأروماتية عديدة الحلقات. التكسير الهيدروجيني يوفر تحويل عالي إلى الجازولين والمنتجات ذات النوعية العالية من وقود الديزل. التكسير الهيدروجيني المعتدل للمخلفات البترولية يوفر تغذية لعمليات تكرير أخرى.

العوامل الوسيطة الهامة المستخدمة هي سلفيد التنجستين (Tungston carbide) للتكسير الهيدروجيني في المجال الغازي، والعامل الوسيط من الحديد أو البوكسيت للتكسير الهيدروجيني في المجال السائل. التكسير الهيدروجيني للمخلفات والأجزاء الثقيلة ذات درجة حرارة غليان أعلا من 330°م يتم في المجال السائل.

التكسير الهيدروجيني وعمليات الهدرجة الأخرى في مصانع تكرير البترول أصبح متاحاً أساساً بسبب وفرة وزيادة الغازات الغنية بالهيدروجين من الإصلاح بالعامل الوسيط للنافثا (Catalytic Raforming of Naphthas).

الفصل الثامن عشر

التهديب الكيماوى – الحرارى بالعامل الوسيط :

Reforming – Thermal and catalytic

18

التهديب الكيماوى – الحرارى بالعامل الوسيط :

Reforming – Thermal and catalytic

التهديب الكيماوى يعنى إعادة تنظيم الجزيئات بدون التأثير الكبير على الوزن الجزيئى لمادة التغذية والتي هى عموماً النافثا ذات مجال الغليان للجازولين. التهديب الكيماوى يتم لإنتاج جازولين ذو نوعية عالية (بالنسبة لرقم الأوكتين) وذلك بتسخين النافثا مع عامل وسيط أو بدون. الجازولين الذى تم تكسيه حرارياً ذو رقم أوكتين منخفض (وهو كذلك غذاء للتهديب الكيماوى) يتم تعريضه كذلك لإعادة الصياغة أو التهديب الكيماوى لتحسين نوعيته (أى رقمه الأوكتينى).

إعادة الصياغة يمكن أن تكون حرارية أو باستخدام العامل الوسيط كما فى حالة التكسير. العامل الوسيط بعيداً عن تعجيل العملية يزيد كذلك فى إنتاجية ونوعية الجازولين (رقم الأوكتين). الجازولين المنتج بعملية التهديب الكيماوى يسمى الجازولين الذى تم إصلاحه (Reformed or formate) الإصلاح الحرارى تم استبداله كلية بالإصلاح باستخدام العامل الوسيط (Catalytic reforming).

التغذية للإصلاح : (Feed for reforming)

التغذية عموماً هى النافثا المنتجة عند التقطير للزيت الخام بدون استخدام عامل وسيط (Straight Run Distillation of crude oil)، عمليات التكسير بالعامل الوسيط وعمليات التكوين. أفضل النتائج يتم الحصول عليها مع النافثا (المنتجة أثناء التقطير للخام بدون عامل وسيط) ذات المحتوى العالى من النفثين (Naphthene).

منتجات إعادة الصياغة :

بجانب المنتج الرئيسى، أى الجازولين الذى تم تهذيبه كيماوياً (Reformed) فإن عملية الإصلاح تنتج كذلك هيدروكربونات خفيفة (غازات)، الهيدروجين وأثار من

المواد ذات درجة حرارة الغليان المرتفعة جداً. الجازولين المعدل له مجال متسع من الغليان مقارنة بمادة التغذية ويزداد تطايره.

التفاعلات في الإصلاح بالعامل الوسيط:

حيث أن المواد الأروماتية (Aromatics) لها أعلا رقم أوكتين، والذي يليها هو (Iso-Paraffins). معظم التفاعلات المطلوبة أثناء عملية الإصلاح تميل إلى إنتاج هيدروكربونات ذات رقم أوكتين عالى من تلك ذات رقم أوكتين منخفض. رقم الأوكتين يزداد طبقاً للآتى:

(Naphthene) نفثين ← (Olefing) أوليفين ← (paraffin) بارافين

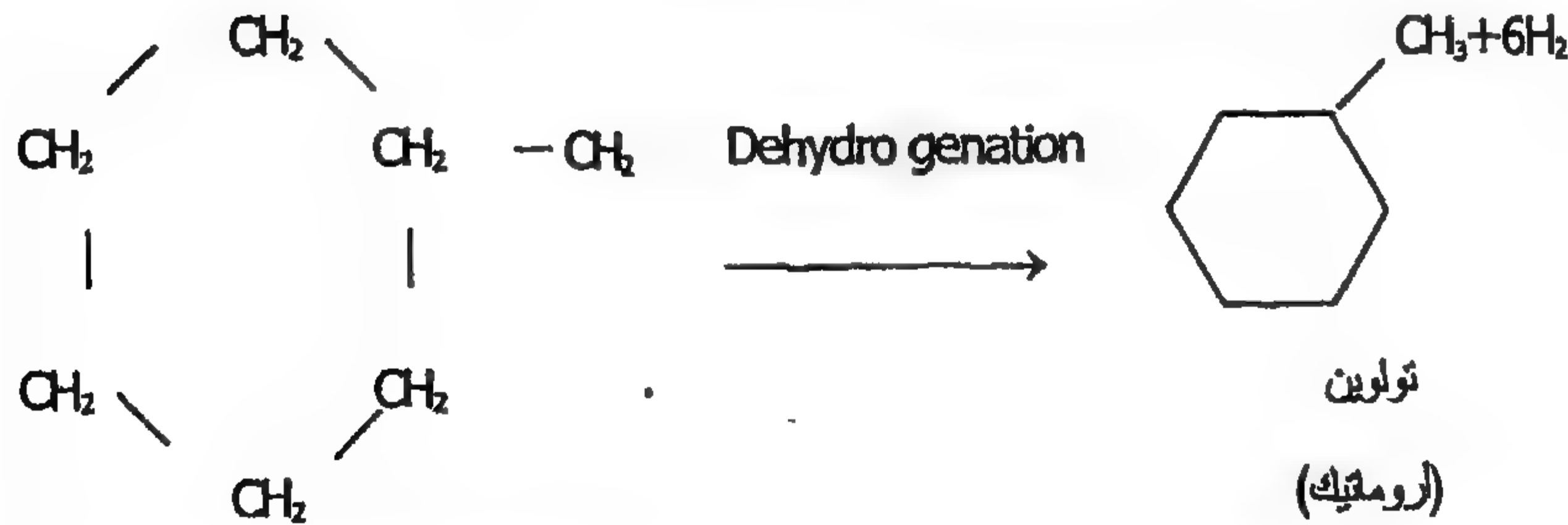
(Aromatic) أروماتيك ← (Iso paraffin) أيزوبارافين ←

التفاعل الرئيسى فى عملية الإصلاح هو إزالة الهيدروجين من النفثين (Naphthene) لإنتاج الأروماتيك. تفاعلات أخرى تحدث أثناء عملية التهذيب الكيماوى هذه وهى إزالة الهيدروجين والحلقية (Dehydrocyclisation) للبارافين، (Dehydrogenation , Paraffins).

Iso merisation Hydrocracking dehydroisomerisation

مختلف تفاعلات التهذيب الكيماوى موضحة فى الآتى :

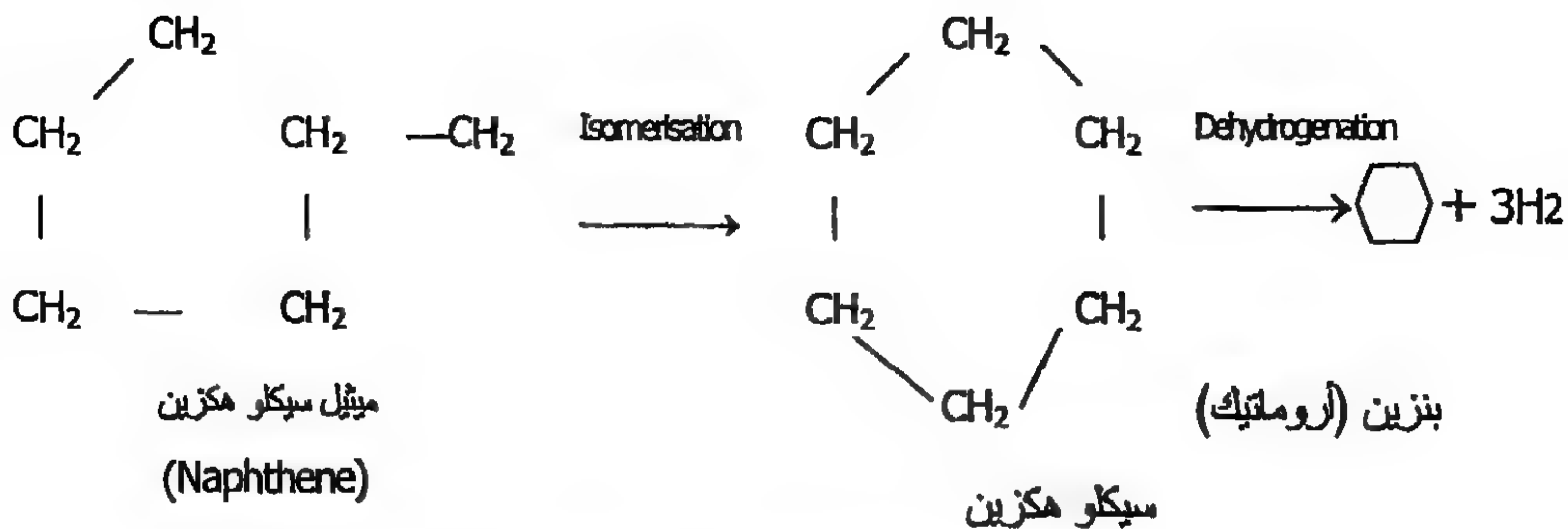
Dehydrogenation of Naphthene to aromatic -1



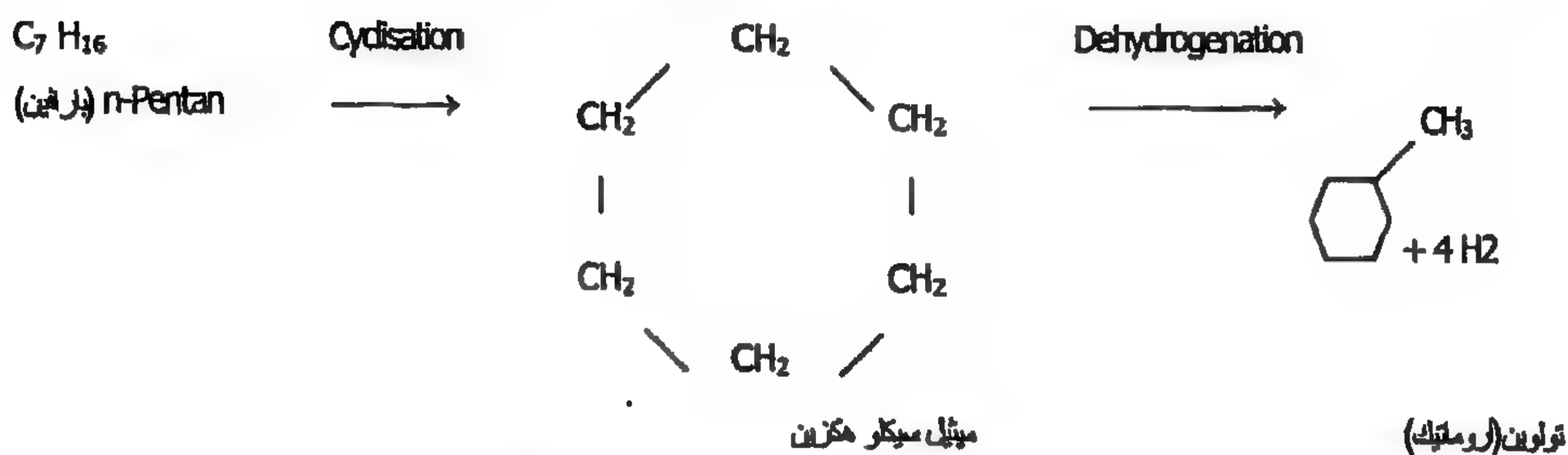
Methyl cyclohexane(Naphthene)

Dehydroisomerisation -2

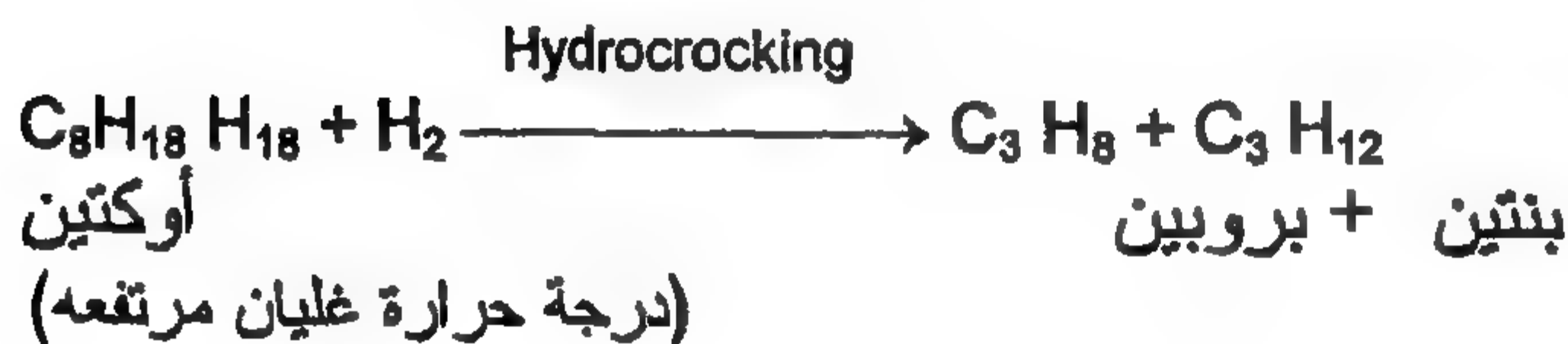
فى تفاعل تيازمر (Isomerises) الميثيل سيكلوبنتين إلى السيكلو هكزين والذي يفقد الهيدروجين لإنتاج البنزين



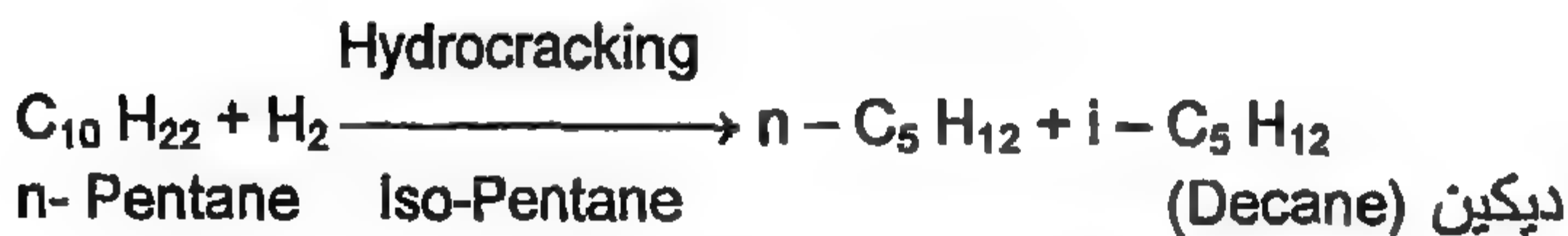
Dehydro cyclisation of paraffins to aromatic -3



4- التكسير الهيدروجينى للبارافينات العالية إلى البارافينات السفلى

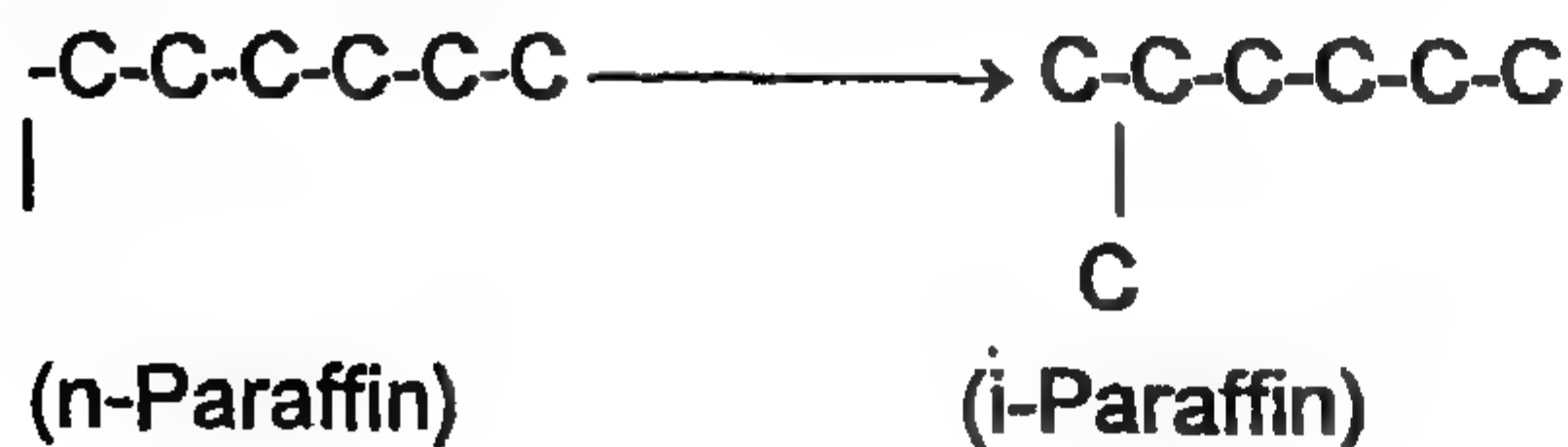


كذلك :



5- أزمرة البارافينات Isomerisation of paraffins

أزمرة البارافينات حيث تتحول البارافينات n- (n-Paraffins) إلى أزمرة البارافينات التى لها رقم أوكتين أعلا .



6- إزالة الهيدروجين من البارافينات n- إلى الأولفينز (Olefins)

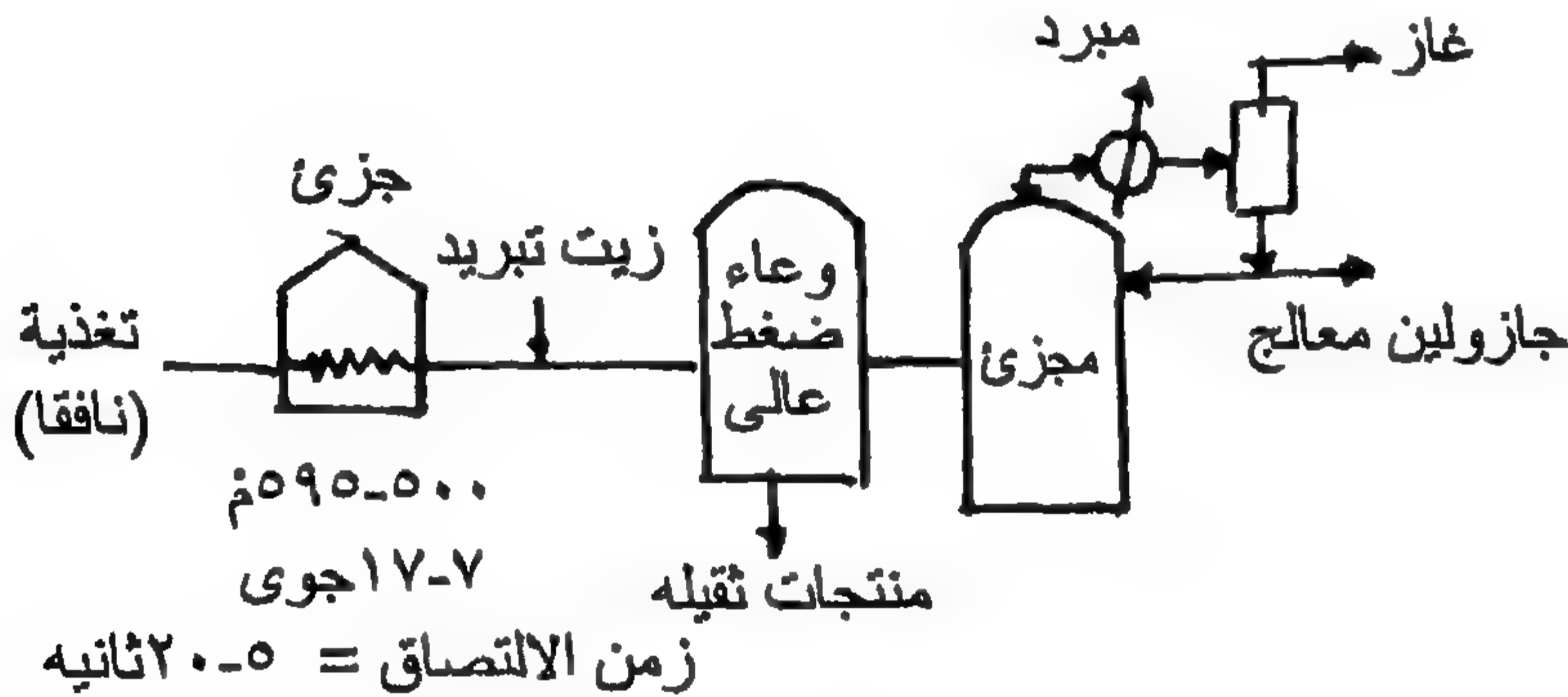
Dehydrogenation



رغم أن الأولفينات لها رقم أوكتين أعلا مقارنة بالمقابل من البارافينات n، إلا أن التفاعل غير مرغوب فيه لأن الأولفينات المنخفضة تتبلر لإنتاج مواد صمغية الغير مرغوب فيها.

6- الإصلاح الحرارى : (Thermal reforming)

الإصلاح الحرارى يتم بدون استخدام عامل وسيط ويشبه التكسير الحرارى عند درجة الحرارة المرتفعة والضغط المنخفض. التغذية تكون عادة النافثا (Naphtha) والمنتجات هي غالباً غاز (13-14%) وجازولين (75-80%) ذو رقم أوكتين من 81-86، الباقي بوليمر (صمغ غير مطلوب) وفاقد. مخطط لعملية الإصلاح الحرارى موضح فى الشكل رقم 045



الشكل رقم (45) الإصلاح الحرارى

الإصلاح بالعامل الوسيط : (Catalytic reforming)

الإصلاح أو التهذيب الكيماوى بالعامل الوسيط يستخدم فيه نوعين من العامل الوسيط وهما أكسيد المعدن الغير ثمين مثل (الموليبدنوم أو الألومينا المحملة على قاعدة من الألومينا) ونوع أكسيد المعدن الثمين (مثل البلاتين على قاعدة من السيليكا - ألومينا أو الألومينا). البلاتين عامل وسيط أكثر نشاطاً وتفاعلية وهو عامل وسيط تفضيلى، ولكن يحدث له تسمم بسهولة بواسطة المركبات المحتوية على الكبريت، النيتروجين، الزرنيخ..الخ. ويحتاج إلى معالجة مسبقة لمادة شحنة التغذية لإزالة تلك

الملوثات. العامل الوسيط يمكن أن يكون فى شكل مسحوق، أو كريات (Bead) أو كرات (Pellet).

تستخدم الطبقات الثابتة والمتحركة والطبقة المتميئة فى عمليات الإصلاح بالعامل الوسيط.

الإصلاح هو طبيعى عملية الإمرار الواحد (Once Through process) ظروف المفاعل هى طبيعى فى المجال: درجة الحرارة = 450 - 550°م، الضغط = 15-45 كجرام/سم². عمليات طبقة التميؤ والطبقة المتحركة تتم فى مجال درجة حرارة عالية وعند حوالى 15 كجرام/سم². الضغط المرتفع حتى 45 كجرام/سم² يكون لعملية الطبقة الثابتة.

تأثير المتغيرات فى الإصلاح بالعامل الوسيط :

Effect of variables in catalytic reforming

الإصلاح بالعامل الوسيط يتم خلال مجال كبير من ظروف التفاعل، أهمها هو الضغط. متغيرات أخرى معدل تدوير الغاز، درجة الحرارة، السرعة الفضائية وحجم حبيبات العامل الوسيط.

1- تأثير درجة الحرارة:

درجة الحرارة فى الإصلاح بالعامل الوسيط هى فى المجال من 450-550°م إذا كانت درجة الحرارة أقل من 450°م عندئذ فإن العامل الوسيط يكون غير نشط بينما إذا زادت درجة الحرارة عن 550°م عندئذ يكون التكسير الهيدروجينى هو السائد - التفاعل الحلقى (Cyclisation) يحدث عند 470-495°م بينما تفاعل الأزمره يحدث عند 40-50°م أعلا من تلك للتفاعل الحلقى. تفاعل إزالة الهيدروجين يحدث حتى 500 - 550°م. عند 700-800°م، يبدأ تكوين الألوفين (Olefin).

2- تأثير الضغط :

إزالة هيدروجين النفثين (Dehydrogenation Of naphthene) الذى هو تفاعل إصلاح مطلوب والذى يفضل أن يتم عند ضغط منخفض ودرجة حرارة مرتفعة، ولكن، هذه الحالة تساعد على تكوين الكوك والذى يعيق نشاط العامل الوسيط. يمكن خفض ترسيب الكوك بالعامل فى جو من الهيدروجين، زيادة ضغط الهيدروجين، يسبب إبطاء فى ترسيب الكوك. زيادة الضغط للهيدروجين لا تعيق بشدة إزالة هيدروجين النفثين الذى ينتج مواد أروماتية ذات رقم أوكتين عالى. لذلك، فإن الإصلاح بالعامل الوسيط يتم تحت الضغط العالى مع تدوير الهيدروجين المنتج إلى

منطقة التفاعل. مع زيادة الضغط ونسبة تدوير الهيدروجين، فإن إنتاجية الجازولين (عند مستوى أوكتين معين) تنخفض. الضغط القليل مسموح به مع مادة الغذاء ذات درجة غليان منخفضة والتي لها استعداد منخفض لتكوين الكوك.

3- تأثير حجم حبيبات العامل الوسيط :

بالنسبة للعوامل الوسيطة عالية النشاط، يكون الجزء الداخلي غير مؤثر حيث يحدث التفاعل قبل احتراق مواد التفاعل (Reactant) نحو القلب. في هذا الموقف، يزداد نشاط العامل الوسيط مع صغر حجم الحبيبات. بالنسبة للبلاطين كعامل وسيط يكون التأثير كبيراً عند إقرار حجم الحبيبات، فإنه يتم موازنة نشاط العامل الوسيط مقابل الانخفاض في الضغط خلال طبقة العامل الوسيط.

4- تأثير المواد القليلة جداً في شحنة الغذاء:

Effect of trace materials in feed

زيادة الكبريت في شحنة الغذاء تعيق عملية إزالة الهيدروجين وتثبط التكسير الهيدروجيني فوق البلاطين كعامل وسيط لذلك يقل إنتاجية المنتجات السائلة. كذلك فإن التركيز العالي للكبريت يعجل من إعاقة نشاط العامل الوسيط خاصة عند الضغط المنخفض للهيدروجين.

وجود النيتروجين في الغذاء مع وجود البلاطين كعامل وسيط لوحدة الإصلاح يعيق إتمام الحلقة مع إزالة الهيدروجين (Dehydrocyclisation) للبارافين والتكسير الهيدروجيني.

الهاليدز (Halides) (نظير الهالوجين) تزيد من نشاط البلاطين على ألومينا العامل الوسيط، وتركيزها القليل في العامل الوسيط ضروري للعمل الجيد، ولكن إذا كان تركيز الهاليدز عالي جداً فإنه ينتج تكسير هيدروجيني متزايد. الهاليدز ليست ضرورية عند استخدام أساس سيليكات-ألومينا للعامل الوسيط.

المعادن مثل الرصاص والزرنيخ تسبب التسمم للعامل الوسيط. كذلك فإن (Tetraethyl lead) يعتبر سام للعامل الوسيط.

الإنتاجية في الإصلاح بالعامل الوسيط تتوقف على شحنة التغذية، العامل الوسيط، ظروف التشغيل. إذا كانت التغذية تحتوي على النفثين من 15-25% عندئذ فإن المنتج سيحتوي 11-18% بتخزين، 18-20% تولوين، 22-24% إكزايلين (Xylene). مع زيادة حدة العملية تزداد الإنتاجية على حساب النوعية (أي أن رغم الأوكتين يقل).

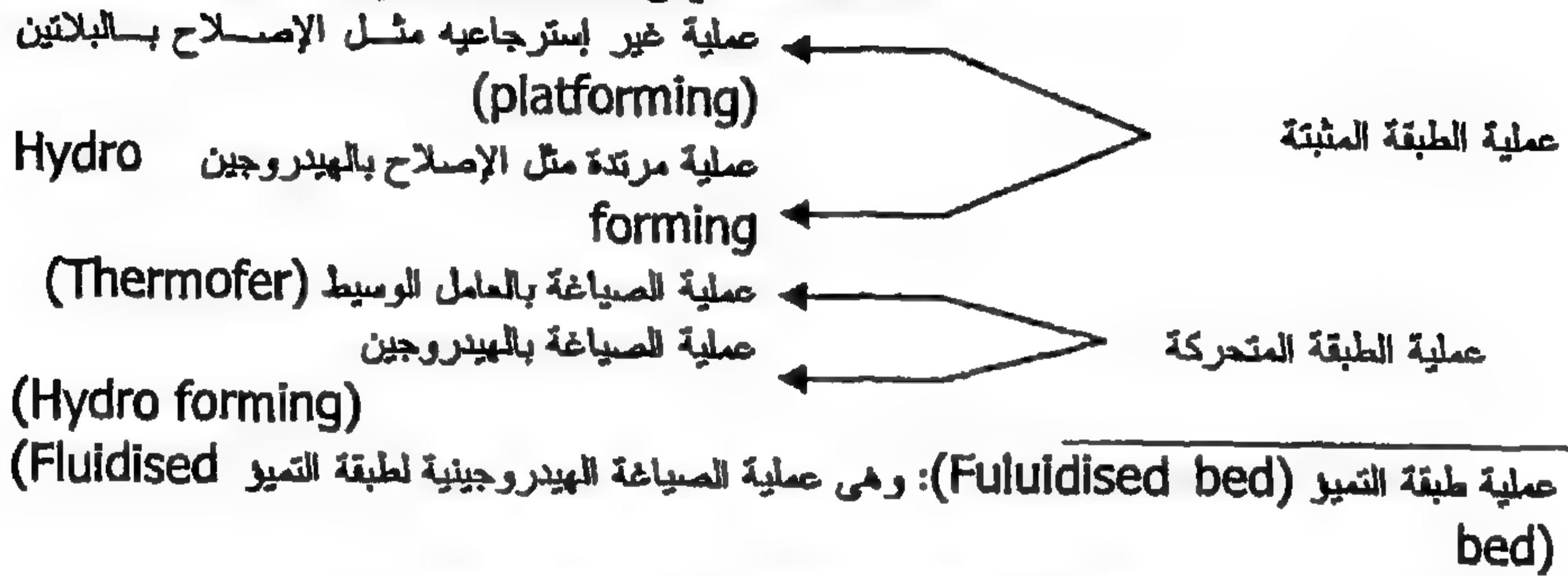
فى مثال لإصلاح النافتا بالعامل الوسيط ذات مجال غليان من 85-180 م، فإن الإنتاجية هى كالاتى:

مكون الجازولين = 84% ، الهيدروجين = 11%

المواد الغير مشبعة = 4% ، الفقد = 1%

العمليات التجارية للإصلاح بالعامل الوسيط :

Commercial catalyst reforming processes:



1- العمليات ذات الطبقة الثابتة الغير استرجاعية حيث الإصلاح باستخدام

البلاتين كعامل وسيط: Non-Regenerative fixed bed platforming process:

أحد العمليات الأكثر استخداماً باستخدام العامل الوسيط فى الإصلاح هى العملية الغير استرجاعية باستخدام البلاتين كعامل وسيط، حيث المستخدم هو نظام من 3-5 مفاعلات. العامل الوسيط هو البلاتين وهالوجين (الطبيعى هو Platinic chloride). العامل الوسيط لا يتم استرجاعه فى الموقع ولكن يتم استبداله عندما لا يمكن زيادة درجة حرارة التشغيل بعد ذلك للمحافظة على رقم الأوكتين للجازولين المنتج. عمر العامل الوسيط 200 برميل (أى 7000 جالون إنجليزى) من التغذية لكل رطل من العامل الوسيط، هذا ما تم تسجيله.

النافتا السابق تسخينها مع نقطة نهاية 190 م يتم خلطها مع دورة الغاز الغنية بالهيدروجين وتسخينها المسبق جزئياً بدرجة غير مباشرة. التسخين المسبق النهائى يتم فى فرن التسخين المسبق والتغذية نحو المفاعل تكون عند درجة حرارة ما بين 455 م إلى 530 م. كما تستخدم ضغط من 33-47 كجرام/سم². السرعة الفضائية للمفاعل تختلف ما بين 1.5 إلى 5 حجم التغذية فى الساعة لكل حجم من العامل الوسيط. دورة الغاز الغنى بالهيدروجين يتم إزالة الرطوبة منها وتحريرها من كبريتيك الهيدروجين بالغسيل باستخدام المونو إيثانول أمين، (Monoethanol amine).

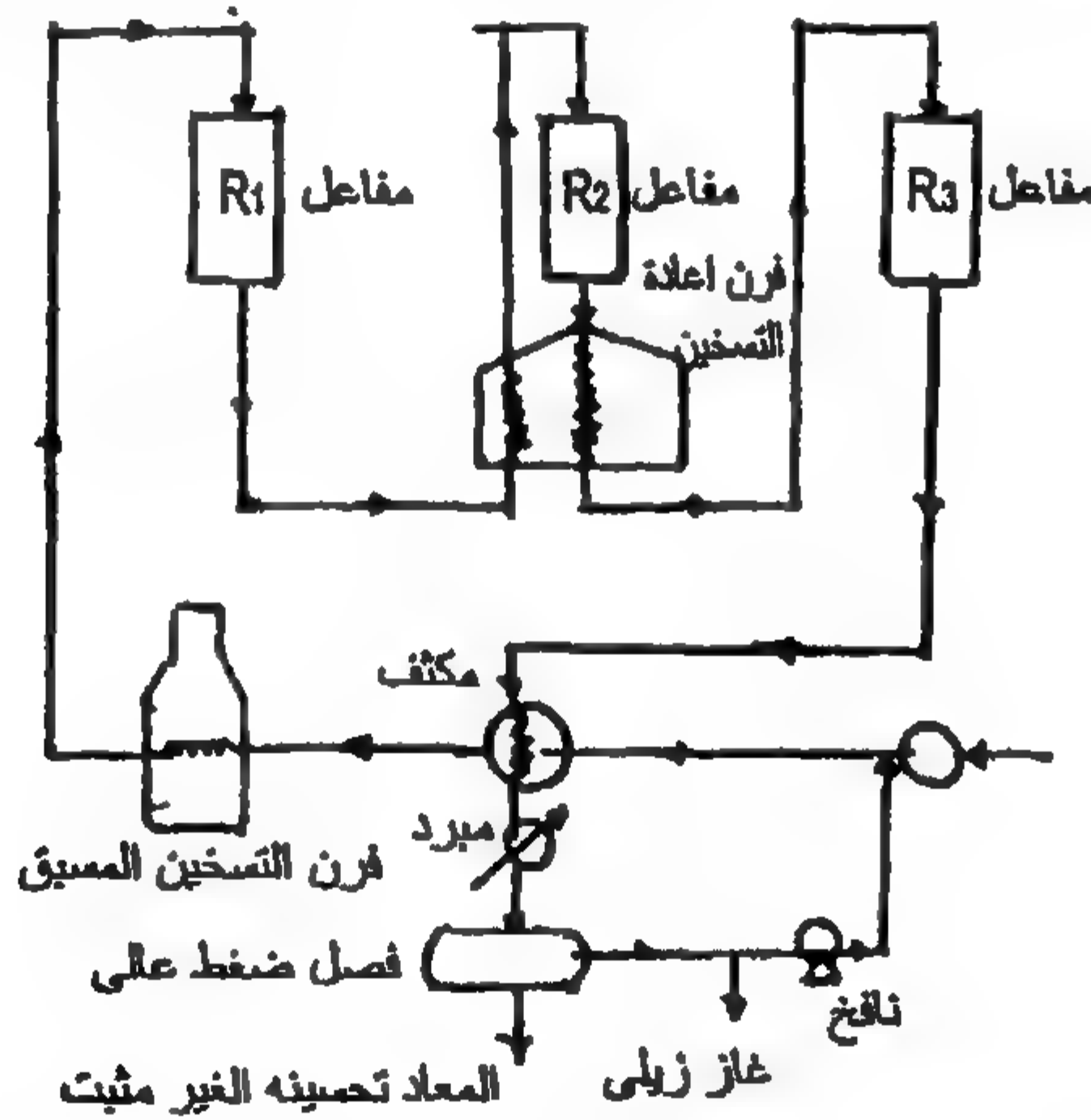
المنتج بعد المرور خلال المكثفات التي تعمل بتبريد الماء يدخل نحو وحدة الفصل ذات الضغط العالي حيث يتم استعادة المواد التي تم إصلاحها والغير مثبتة. معظم جزء الغاز يتم تدويره بينما الغاز (Tail gas) الباقي يرسل إلى نظام الامتصاص لإزالة C_4 والهيدروكربونات العالية. التفاعلين الهامين هما التحول إلى الأروماتيك (Aromatisation) (وهو ماص للحرارة) والذي يحدث أساساً في المفاعل الأول، والتكسير الهيدروجيني (Hydrocracking) (وهو منتج للحرارة) والذي يحدث في المفاعلات التالية.

إنتاجية الجازولين ورقمه الأوكتيني يتغير طبقاً لشدة عملية الإصلاح (مثل درجة الحرارة والضغط أساساً). إعادة صياغة عينة النافثا أعطى النتائج الآتية :

شدة منخفضة - إنتاجية الجازولين = 91.5% ورقم الأوكتين = 85 بدون رصاص

شدة عالية - إنتاجية الجازولين = 85.2% ورقم الأوكتين = 95 بدون رصاص

إصلاح العامل الوسيط (Catforming) هي عملية تشبه لعملية الإصلاح والتي تسمح بتجديد العامل الوسيط في الموقع، الفترات بين التجديد تتراوح ما بين عدة شهور حتى عام. مخطط لعملية إصلاح العامل الوسيط موضح في الشكل (46).



شكل رقم (46) مخطط للتحسين بالعامل الوسيط

عملية الإصلاح الهيدروجيني بالطبقة الثابتة المحددة :

Regenerative fixed bed hydroforming process:

في هذه العملية يستخدم العامل الوسيط المحتوي على 8-10% موليبدنيوم على حامل من الألومينا. تستخدم درجة حرارة من 480-540 °م وضغط من 14-20 كيلو

جرام/سم². طبقات العامل الوسيط يتم تجديدها بعد 4-8 ساعات عمل. يتم التجديد للتدفق العلوى والتدفق السفلى للإمساك بدرجة الحرارة عند 565-595°م. تتم المحافظة على الضغط الجزئى العالى للهيدروجين خلال عملية الإصلاح الهيدروجينى بتدوير الهيدروجين المنتج من عملية سحب الهيدروجين من النفثين (naphthene) وتحليق (Cyclisation) البارافينات (paraffins). كذلك تحدث عملية إزالة الكبريت حيث يزال معظم الكبريت الموجود فى شكل كبريتيد الهيدروجين. إنتاجية الجازولين تزيد عن 75% عند رقم أوكتين من 80-85 (بدون رصاص).

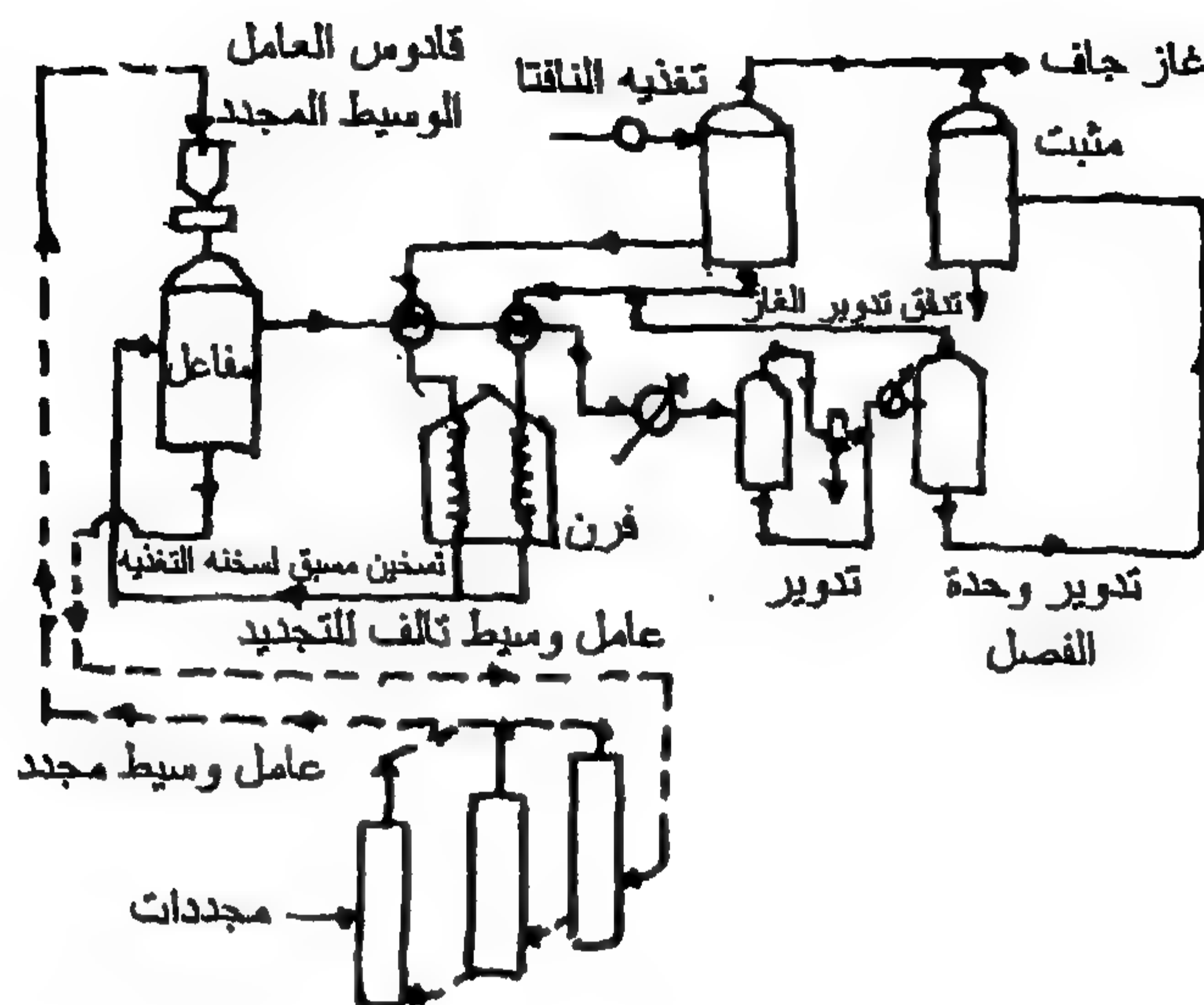
عملية الإصلاح الحرارى باستخدام العامل الوسيط والطبقة المتحركة:

Thermofer catalytic reforming (TCR) Moving Bed process:

فى هذه العملية يستخدم مفاعل واحد يعمل عند 12 كجرام/سم² ودرجة حرارة 510-540°م. يستخدم فرن تجديد العامل الوسيط الذى يعمل عند الضغط الجوى ودرجة حرارة 540-570°م، لإزالة الكوك من العامل الوسيط المجدد. يستخدم العامل الوسيط فى شكل حبيبات صغيرة ويحتوى حوالى 32% كروميا على قاعدة من الألومينا. نظراً لأنه إلى حد ما مقاوم للسميات فى شحنة الغذاء، فإنه لا تكون هناك ضرورة للمعالجة المسبقة لشحنة الغذاء.

بعد التسخين لكل على حدة، فإن شحنة التغذية وتدوير البخار (Recyclesteam) يتم جمعها ودخولها المفاعل. السرعة الفضائية للمفاعل تظل عند 0.7 حجم الزيت فى الساعة لكل حجم من العامل الوسيط. نسبة العامل الوسيط إلى الزيت (بالحجم) هى 0.3. يتم تبريد المنتجات ثم إرسالها إلى برج التجزئة حيث يتم فصل تيار تدوير الغاز والسائل الذى تم إصلاحه. يتم حقن العامل الوسيط من قمة القادوس وبعد التحرك إلى أسفل المفاعل يتحرك نحو قائمة عدم ارتفاع الضغط (Depressurising Leg) ثم إلى المجدد. حوالى 25 طن/الساعة من العامل الوسيط تدور فى وحدة الإصلاح (Reformer) المصممة لـ 15000 برميل من النافثا/ اليوم. المعدل العادى لتآكل العامل الوسيط هو حوالى 0.2 رطل/البرميل من شحنة التغذية.

مخطط لعملية الإصلاح الحرارى بالعامل الوسيط والطبقة المتحركة فى الشكل رقم (47).



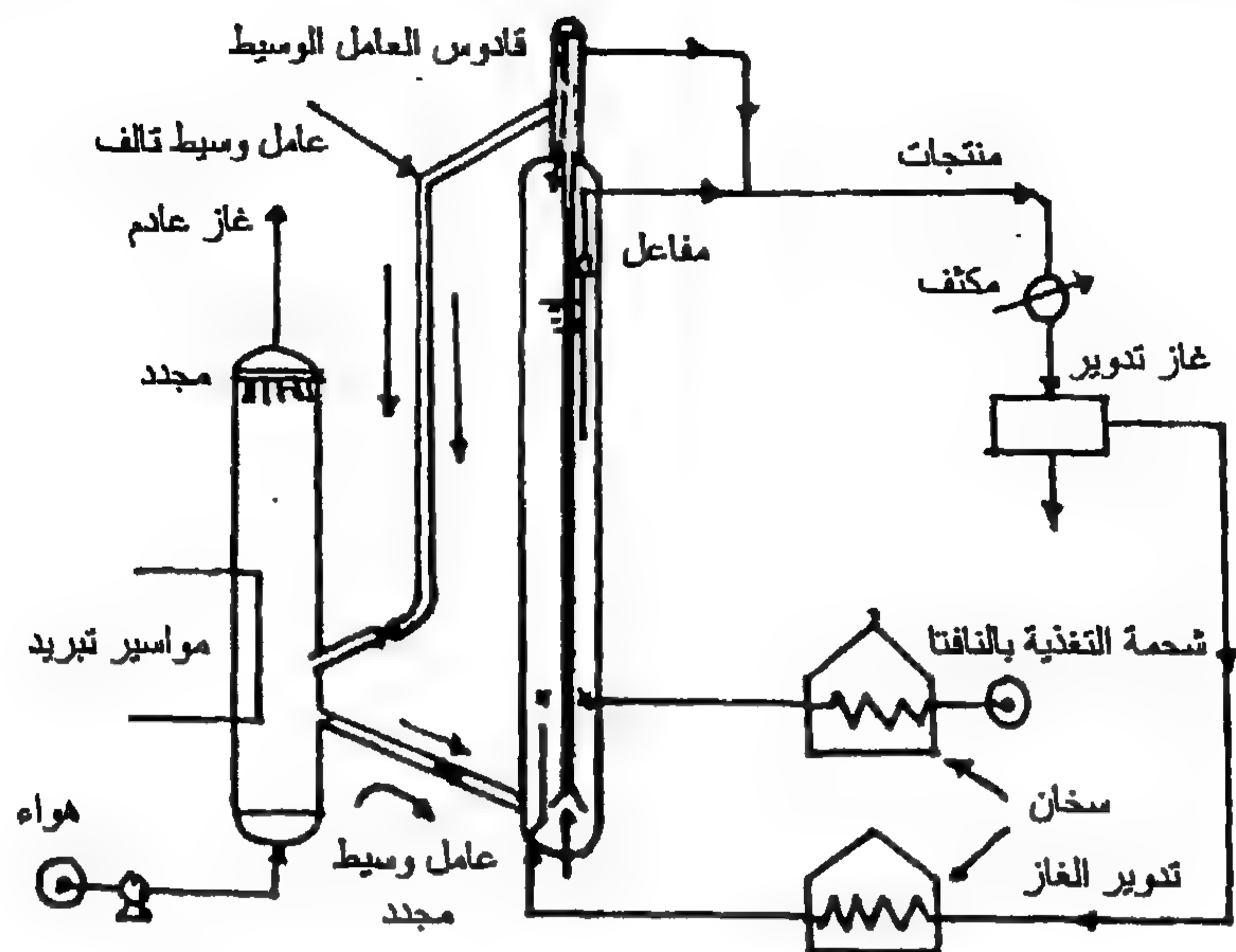
شكل رقم (47) نظام التحسين بالعامل الوسيط والطبقة المتحركة

عملية الإصلاح الهيدروجيني بطبقة التميؤ :

Fluidised bed hydroforming process:

في هذه العملية يتم تدوير بوردرة عامل وسيط المحتوية على 10% موليدين (Molybdena)، 90% ألومينا ما بين المفاعل والمجدد (Regenerator) بطريقة وتقنية التميؤ (Fluidised). وحدات الإصلاح الهيدروجيني السائلة تعمل عند 480°م، 14-20 كجرام/سم² (البعض في شكل وحدة ثابتة الطبقة).

لاستمرار درجة حرارة هذا التفاعل مع إمداد حرارة الامتصاص للتفاعل، فإن تدوير الغاز يتم تسخينه إلى 650°م. درجة حرارة شحنة التغذية يتم المحافظة عليها عند أقل من 540°م لخفض التكسير الحراري. التميؤ (Fluidisation) يمكن من التحكم في درجة الحرارة في المفاعل قريباً جداً بما يمنع الإصلاح الزائد مع إنتاج الغازات الذي يحدث في وحدات الطبقة المثبتة (Fixed bed) بالمثل، درجة حرارة التجديد يمكن التحكم فيها باستخدام لفات أنابيب التبريد (Cooling cols) في وحدة التجديد. معدل تدوير العامل المساعد هو حوالي واحد كيلو جرام عامل وسيط لكل كيلو جرام من شحنة النافثا. إنتاجية الجازولين هي حوالي 80% برقم أوكتين 95 (بدون رصاص) والذي يمكن الحصول عليه بهذه العملية. مخطط لوحدة الإصلاح الهيدروجيني بطبقة التميؤ موضح في شكل رقم (48).



شكل رقم (48) التحسين الهيدروجينى بطبقة التيمو

الفصل التاسع عشر

البلمرة، الألكلة والازمرة

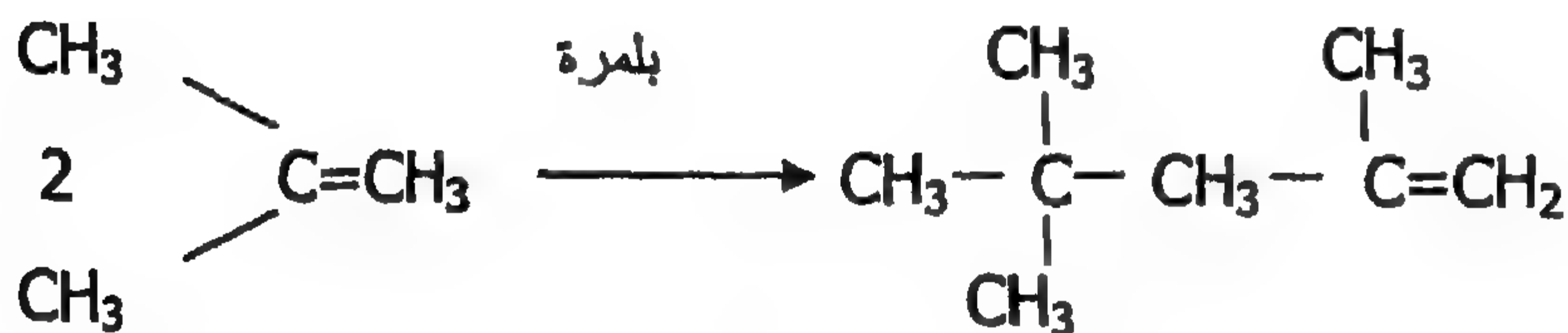
Polymerisation, alkylation and isomerisation

19

1. البلمرة : Polymerisation

الغازات المنتجة من عملية التكسير تكون غنية بالأولفينات C_2 و C_4 (أى ISO- propylene, Iso butylenes). هذه الغازات يحدث لها بلمرة في وجود عامل وسيط (مثل حامض فوسفوريك أو حامض كبريتيك) عند درجة حرارة مناسبة وضغط مناسب لإنتاج منتجات من الجازولين ذو مجال غليان غنى بهيدروكربونات التسلسل المتشعب (Branched – chain hydrocarbons).

مثل :



ISO- Butylene

Di-Iso butylene

الهيدروكربونات السائلة العالية المنتجة (من خلال بلمرة هيدروكربونات الأوليفينية الغازية المنخفضة) في مجال غليان الهيدروجين يسمى الجازولين الذى يتبلمرة (Polymer gasoline). لذلك، فإن عملية البلمرة هى أساس لإنتاج الجازولين المتفوق وهي تسد نقصا ومكملة للتكسير الحرارى والتهذيب الكيماوى.

البلمرة من نوعين وهما البلمرة بالحرارة والبلمرة بالعامل الوسيط. فى البلمرة الحرارية (التي تتم بدون استخدام للعامل الوسيط) تو

جد عمليتين وهما البلمرة الحرارية الوحيدة المتكاملة (unitary) والبلمرة الحرارية عديدة اللفائف (Multiplecoil).

البلمرة الحرارية : (Thermal polymerization)

فى البلمرة الحرارية الوحيدة المتكاملة الغازات (المحتوية أساساً البروبين، البروبيلين، البيوتين والبيوتيلين) من وحدة التكسير يتم تعريضها للبلمرة عند درجة حرارة 510-595°م وضغط 70-130 كجرام/سم². المنتجات السائلة المنتجة هى بوليمر الجازولين زيت الغاز (السولار). فى البلمرة الحرارية عديدة اللفائف يتم تعريض مواد التغذية من الغازات الأوليفينية (Olefinic) + الغازات البارافينية (paraffinic) إلى البلمرة عند 480-705°م وعند ضغط 3-55 كجرام/سم². البلمرة تحدث فى ثلاث مراحل. فى المرحلة الأولى تتبلمر الهيدروكربونات الأوليفينيةك (Olefinic). فى المرحلة الثانية يتم تكسير كلاً من الهيدروكربونات الأوليفينية المتبلمرة ومتبقى الغاز المحتوى على غاز بارافينى بعد البلمرة. فى المرحلة الثالثة، يتم بلمرة الهيدروكربونات الأوليفينية المنتجة من المرحلة الثانية. المنتجات التى يتم الحصول عليها هى الجازولين، زيت الوقود (الديزل) والقار.

رغم أنه يمكن إنتاج بوليمر الجازولين من أى هيدروكربون (سواء كان أوليفينى Olefinic) أو بارافينى (Paraffinic)، فإنه يلزم ظروف شديدة الصعوبة للغازات البارافينية الأخف من البيوتين (Butane). إنه ليس من الضرورى تحويل كل من (Butane and butene) المنتجة فى وحدة التكرير ذلك لأنه يمكن خلطهما فى الجازولين بنسبة حتى 10%.

البلمرة بالعامل الوسيط : (Catalytic polymerization)

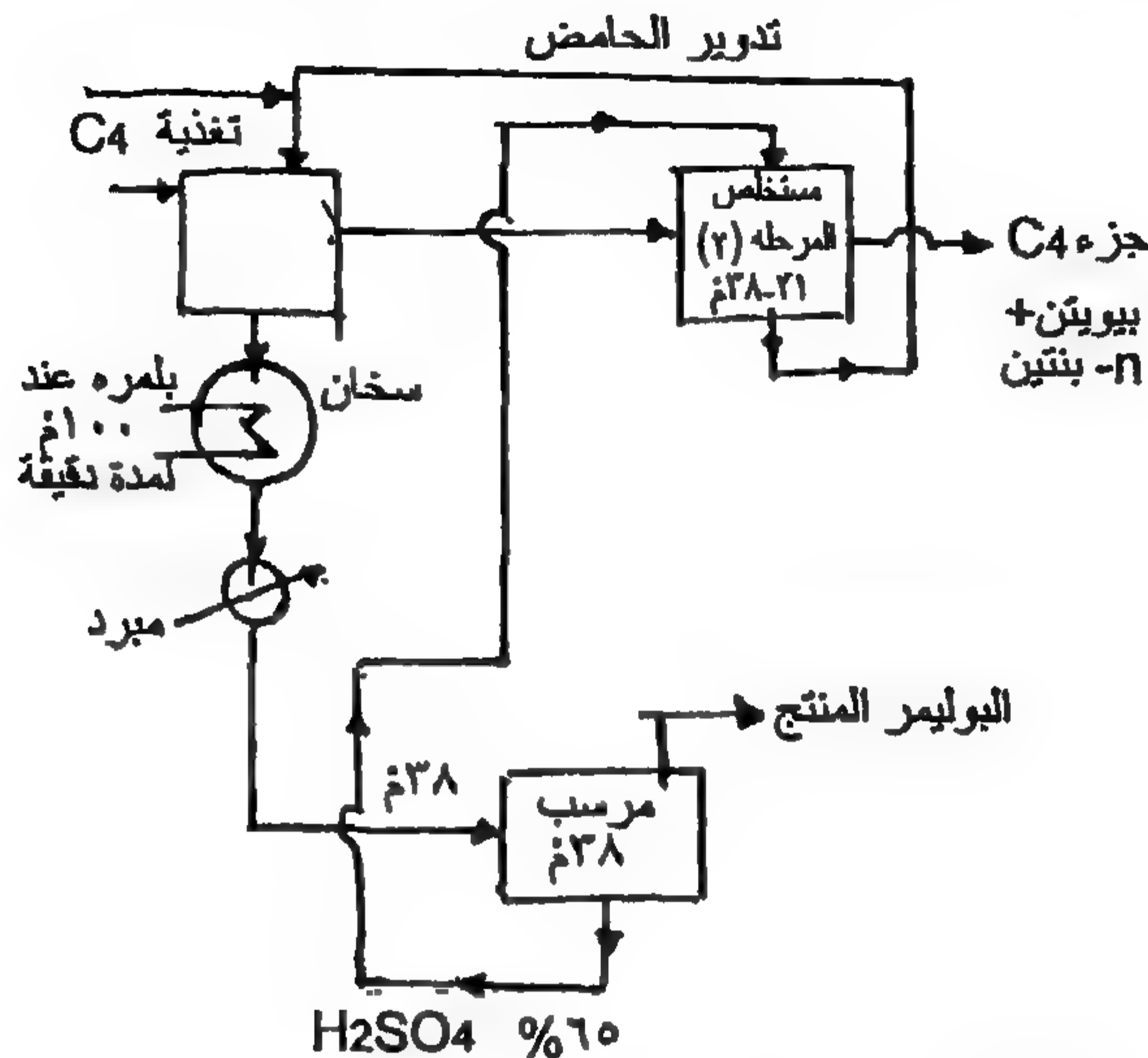
أصل عملية بلمرة بالعامل الوسيط استخدمت حامض الكبريتيك كعامل وسيط. توجد عمليتين تحت هذا العنوان وهما عملية الحامض البارد وعملية الحامض الساخن.

عملية حامض الكبريتيك البارد : (Cold sulphuric acid process)

فى هذه العملية تتم بلمرة الأيزوبيوتين (i-butene) تفضيلاً إلى Tri-isobutylene, Di-iso butylenes تتكون من عملية الحامض البارد من خطوتين أى استخلاص (i-butene) يليه البلمرة. تتم عملية الاستخلاص بواسطة 56% حامض كبريتيك عند 21-38°م على مرحلتين. يتم عزل مجال الاستخلاص (Extract) وتسخينه إلى حوالى 100°م لمدة دقيقة واحدة لإحداث البلمرة. يتم بعد ذلك التبريد إلى 38°م وعزل المنتج من الحامض (العامل الوسيط) بالترسيب. تحول (i-butene) هو حوالى 90%. المنتج هو عموماً 75% مركب مزدوج الصيغة الجزئية أى ذو جزعين، (di Isobutylene)

(Dimer) زائد 25% مركب ثلاث الصبغة الجزيئية أى ذو ثلاثة جزئيات Trimer أى (Tri-isobutylene)

مخطط لعملية الحامض البارد موضح فى الشكل رقم 49.



الشكل رقم (49) عملية البلمرة بالحامض البارد

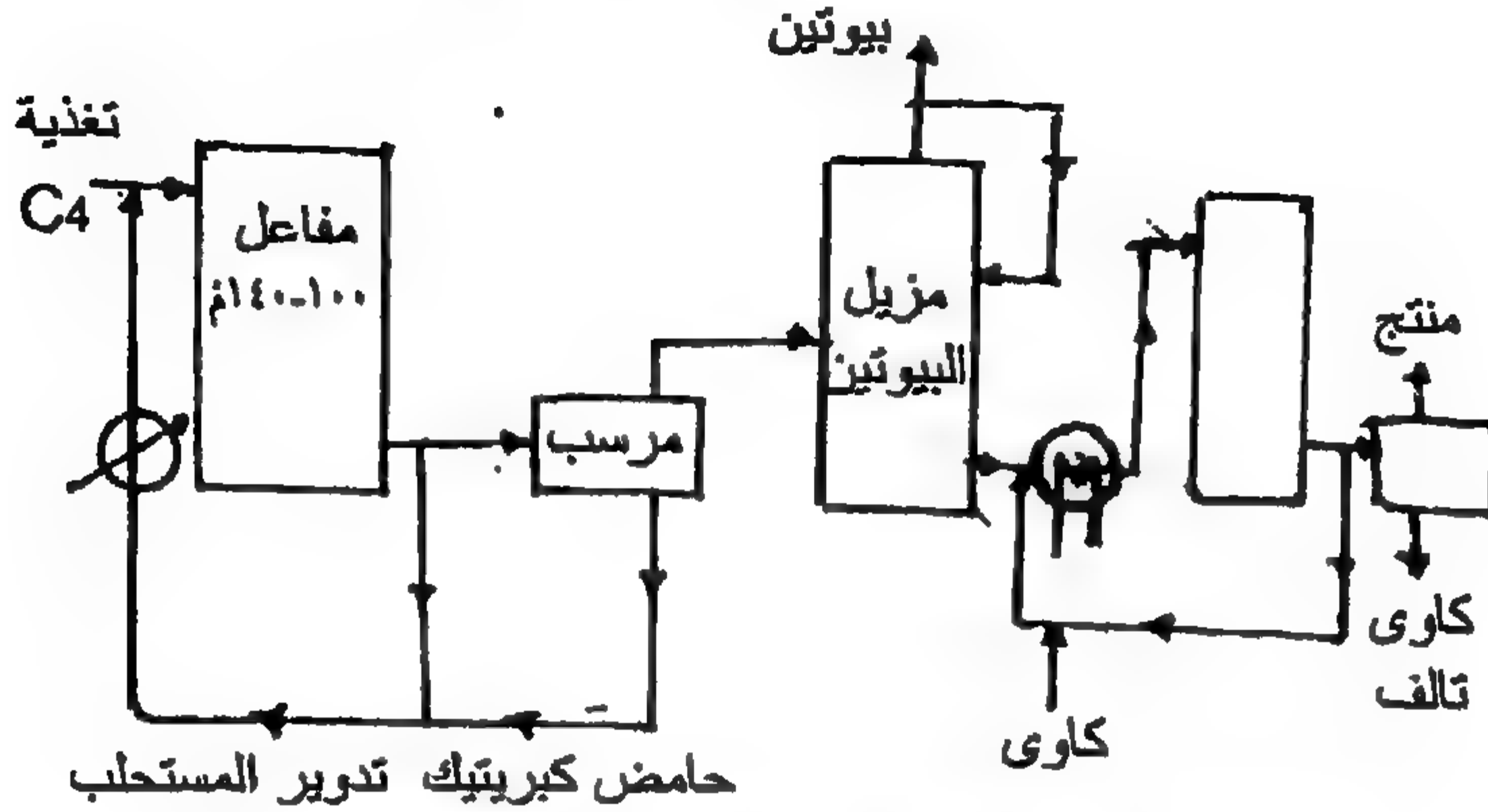
عملية الحامض البارد لها أهمية كذلك فى تحضير شحنة التغذية لصناعة (Butadiene). Iso-butene الذى يتداخل مع إنتاج البيوتاداي اين يزال خلال طريق الحامض البارد من (Butanes – butanes).

عملية الحامض الساخن : Hot acid process

فى عملية الحامض الساخن فإن كل (Butenes) تتبلر (عكس عملية الحامض البارد التى تبلر فقط i-butene). فى هذه العملية يتم الاستخلاص (Extraction) والبلمرة فى خطوة واحدة عند حوالى 100-140 م. يتم تدوير مستحلب الهيدروكربون – الحامض خلال المفاعل للخفض إلى تركيز (Iso-butene) فى التغذية. التدوير ينشط البلمرة الإسهاميه (Copolymerisation) لمادة (i-butene) الأكثر تفاعلية ونشاطاً مع مادة (n-butenes) الأقل تفاعلية ونشاطاً بما يحسن من الإنتاجية. يتم ترسيب الخارج من المفاعل لفصل المنتج من العامل الوسيط، الذى يتم إعادة تدويره. يتم تجزئة المنتج للتخلص من (Butenes) ثم التحلل المائى (Hydrolysed) باستخدام الصودا (caustic) لكسر أى مواد حامضية. عند زمن التصاق 10-15 دقيقة، فإن لكل (I-butene) وكمية

مساوية من (n-butenes) يتم تحويلها. المنتج يحتوى من 90-95% (Octenes) أوكتينات.

مخطط يوضح عملية الحامض الساخن فى الشكل رقم 50



الشكل رقم (50) عملية البلمرة بالحامض الساخن

المنتجات المبكرة من وحدات بلمرة حامض الكبريتيك كان يتم تجزئتها لفصل الـ (Dimers) التى كانت عندئذ قد تم هدرجتها لإنتاج مكونات جازولين الطائرات. باستثناء لتلك الوحدات التى أعدت شحنة الغذاء لإنتاج (Butadiene)، فقد تحولت بعد ذلك وحدات التصنيع بالحامض البارد إلى التصنيع بالحامض الساخن، بسبب المعدل العالى لإنتاج الأخير.

عملية البلمرة بحامض الفوسفوريك:

Phosphoric acid (H_3PO_4) polymerization process:

فى هذه العملية للبلمرة بالعامل الوسيط. حامض الفوسفوريك (H_3PO_4) المستخدم كعامل وسيط يكون من أربعة أنواع - منهم ثلاثة أنواع باستخدام العامل الوسيط الصلب والرابع باستخدام حامض الفوسفوريك السائل. العامل المساعد التجارى الصلب يشمل (أ) حامض فوسفوريك على تراب دياتومى Kieselguhr أو سليكا (ب) Copperpyrophosphate على الفحم النباتى. ولكن، أخيراً هو استخدام حامض الفوسفوريك السائل كعامل وسيط للبلمرة. حامض الفوسفوريك السائل يستخدم دائماً مع 2% بخار لمنع تكون (Meta and para phosphoric acid) لعدم نشاطهم وتفاعليتهم.

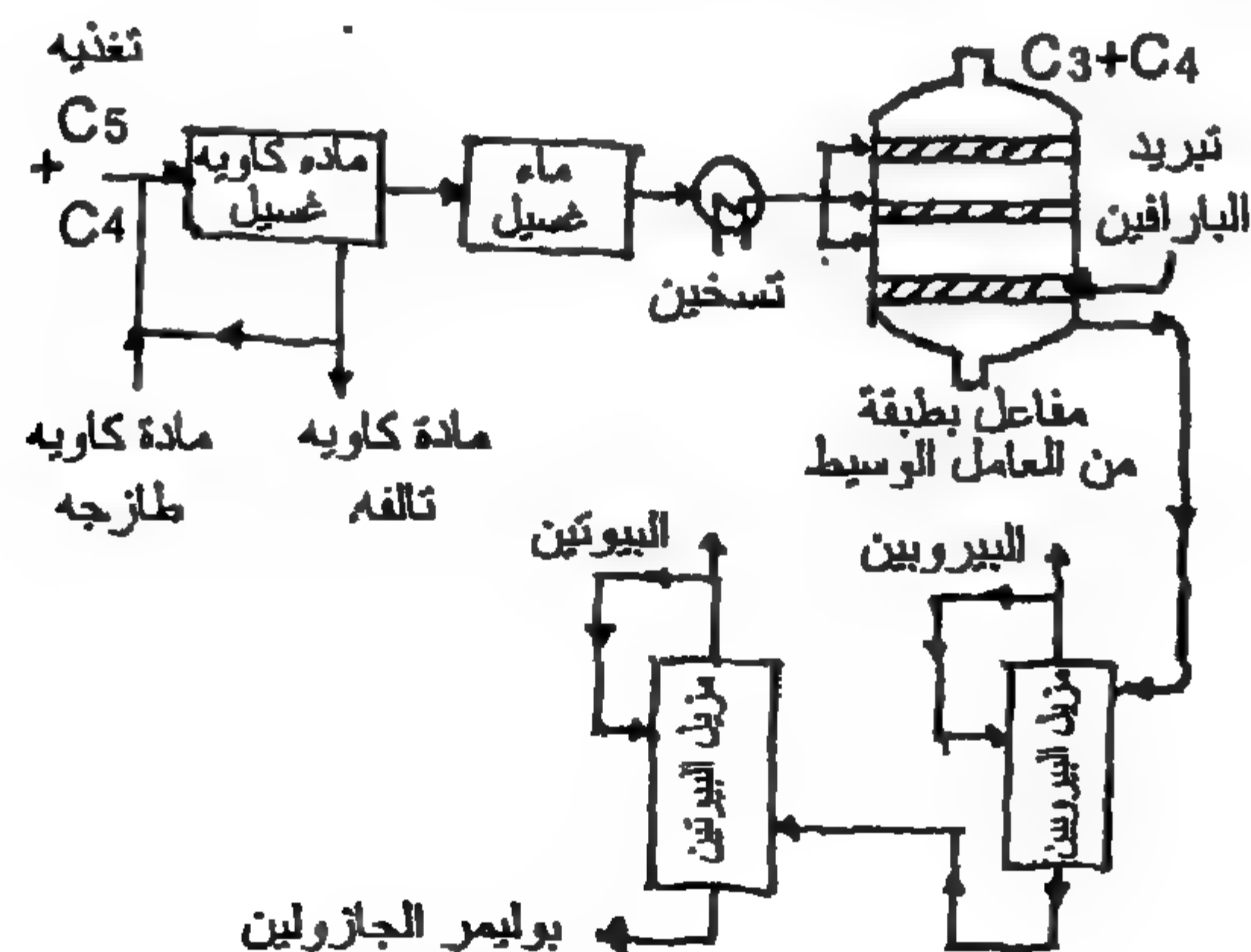
يتم تسخين الغذاء (Feed) لإزالة كبريتيد الهيدروجين والكحول الكبريتى (Mercaptans) والذى فى حالة خلاف ذلك سوف تدخل المنتج وتقلل من معدله الأوكسينى. يتم غسيل الغذاء بمادة كاوية (Caustic) لإزالة H_2S والمركبات ثم عندئذ الغسيل بالماء لإزالة الأساس

العضوى وأى حمل للمادة الكاوية التى تحدث تسمماً للعامل الوسيط. كلاً من شحنة الغذاء وماء الغسيل يجب أن يكونا خاليان من الأكسجين المذاب ذلك لأنه ينشط الترسيب لأى مادة ذات خصائص القار (Tarry) على العامل الوسيط.

نظراً لأن وحدات البلمرة تعمل عند ضغط مرتفع، فإن ترسيب الكوك على حبيبات العامل الوسيط الصلب يقل كثيراً، لذلك فإنه لا يتم توفير إمكانيات تجديد وإعادة تنشيط العامل الوسيط. معظم الوحدات تستخدم العامل الوسيط الصلب.

بعد المعالجة الأولية لشحنة الغذاء، فإنه يتم مرورها فوق طبقة من العامل الوسيط عند درجة حرارة 150-225°م وضغط من 10-80 جوى. تحويل الأليفين (Olefin) إلى الجازولين هو بنسبة 85% أو أكثر. لإزالة الحرارة الكبيرة الناتجة من التفاعل (Exothermic) فإن تدفق الأوليفين الضعيف (أى تبريد البارافين C_3 ، C_4) يتم تدويره ليعمل كماص للحرارة للتحكم فى درجة حرارة التفاعل. عند استخدام سائل حامض الفوسفوريك كعامل وسيط، فإنه سيتم استبدال مفاعل الطبقة المحشوة بحوض التفاعل. فى هذه الحالة، يتم التحكم فى درجة الحرارة بتدوير العامل الوسيط لسائل خلال المبرد.

مثال لظروف العملية فى المفاعل المحتوى على حبيبات العامل الوسيط الصلب للبلمرة هي 230°م و 60-70 ضغط جوى. بالنسبة لشحنة الغذاء الغنية بـ C_3 200°م، 40-45 جوى. لشحنة الغذاء الغنية بـ C_4 ، التدفق البارد هو C_3 - C_4 بارافينات للتبريد والإحكام تركيز الأوليفين فى الفاعل عند 25-30%. ما بعد هذا التركيز فإن البلمرة تكون عنيفة. المنتج يكون له رقم أوكتين 80-81. مخطط لوحدة البلمرة بحامض الفوسفوريك موضحة فى الشكل (رقم 51).



شكل رقم 51 وحدة البلمرة بحامض الفوسفوريك

تأثير ظروف التفاعل:

تحويل الأوليفين (Olefins) إلى بلمرات يتوقف على درجة الحرارة، الضغط زمن التفاعل، نشاط العامل الوسيط ومكونات شحنة الغذاء. معدلات التفاعل تزداد مع زيادة درجة الحرارة، ولكن درجة الحرارة المترفعة تزيد من معدل تراكم الرواسب من القار على العامل الوسيط بما يقلل من عمر استخداماته.

زيادة الضغط تزيد التحول بزيادة زمن الالتصاق. الضغط العالي يمكن من استخدام درجات حرارة منخفضة وبذا يقل تكوين البلمرات الثقيلة والكوك.

زمن التفاعل يجب أن يكون طويلاً بما يكفي لإعطاء التحويلات الكافية، ولكن ليس طويلاً بالقدر الذي يمكن من إنتاج سلاسل من البوليمر طويلة جداً لتكون ضمن الجازولين.

معدل التفاعل يختلف للعديد من الأوليفينات (Olefins)، والأكثر نشاطاً هو Iso-Butene وهو يعجل البلمرة لـ n-Butene والذي بالتالي يعجل بلمرة Propene.

نوعية ناتج البلمرة : (Polymerisation product Quality)

بوليمر الجازولين ثابت كيمياوياً، وهو وقود نظيف الاحتراق وله نوعية أوكسين مرتفعة. وهو عادة خليط من البلمرات، أساساً (Dimers and Trimers). مع التغذية المناسبة فإن الذي يسود هو (Trimers) بينما عند التغذية بـ (Butene)، فإن المكونات الرئيسية هي (Dimers).

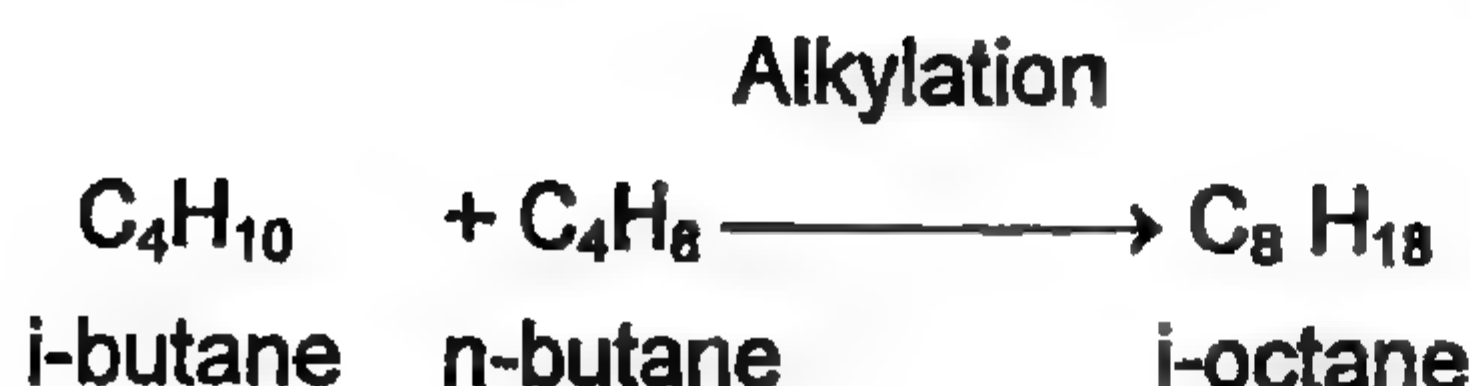
عمر العامل الوسيط: (Catalyst life)

عمر العامل الوسيط يتراوح ما بين 100 إلى 200 جالون من البوليمر لكل رطل من حامض الفوسفوريك على تراب الدياتوم (Kieselguhr) وما بين 100 إلى 150 جالون لكل رطل من بيروفسفيت النحاس. عمر العامل الوسيط في عملية حامض الفوسفوريك السائل يزيد 45 جالون للبوليمر لكل رطل من الحامض.

الألكلة : Alkylation

الألكلة هي استبدال شق اليفاتي هيدروكربوني بالهيدروجين في مركب عضوي حلقي. وبتعريف آخر هي التفاعل الذي فيه تضاف مجموعة إلى مركب. في تكرير البترول، في الحالة الطبيعية فإنه يعنى تفاعل الأوليفين Olefin مع (I-paraffin) لإنتاج (i-paraffin) أضخم وله رقم أوكسيني أعلا.

في مثال لعملية الألكلة، يتم تفاعل (i-paraffin) الغازي مثل Iso-Butane مع أوليفين مثل (Propene or butane) في وجود حامض الكبريتيك أو حامض الهيدروفلوريك كعامل وسيط والنتيجة هي (Iso-paraffin) أضخم (الذي يسمى Alkylate) ويغلى في مجال الجازولين.



تفاعل الكلة آخر كالاتى :



تفاعل الألكلة: Alkylation reaction

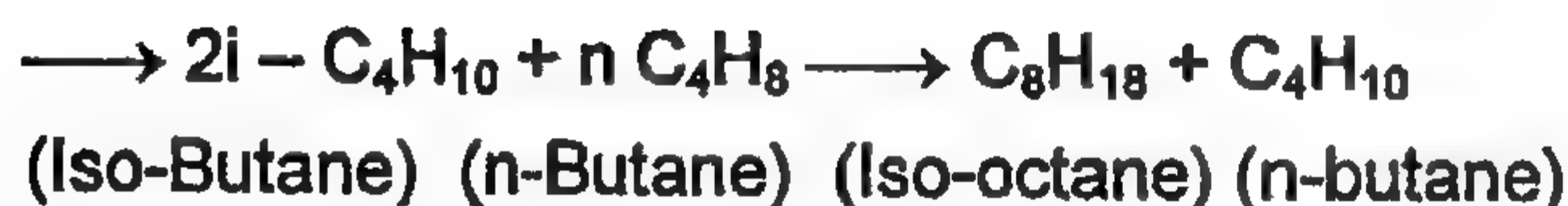
التفاعلات التي تحدث أثناء الألكلة هي:

أ- أيزوبارافين + أوليفين \longrightarrow أيزوبارافين أعلا. ذلك هو التفاعل الرئيسى بلمرة

ب- أوليفينز (Olefins) \longrightarrow Dimer (مركب ذو جزعين) +

أيزو بيوتين \longrightarrow أيزوبارافين

ج- إنتقال الهيدروجين :



عمليات الألكلة: (Alkylation processes)

توجد عمليتين وهما الحرارية وبالعامل الوسيط. في الألكلة الحرارية تتم الكلة أيزوبارافين بدون عامل وسيط ولكن يلزم درجة حرارة مرتفعة (550°م) وضغط عالى (250-350 جوى).

كمثال: Neohexane (2-2 Dimethyl Butane) الذى له رقم أوكتين 94 يمكن إنتاجه بالألكلة الحرارية بالتفاعل كالاتى:



عادة، نشاط Iso-Butane يقل مع زيادة ذرة الكربون فى الأوليفين.

عملية الألكلة بالعامل الوسيط:

في هذه العملية، تستخدم عوامل وسيطة مثل حامض الكبريتيك، فلوريد الهيدروجين، كلوريد الألومنيوم وذلك لإتمام عملية الألكلة.

يستخدم حامض الكبريتيك كعامل وسيط للألكلة مع كل من (Propene)، (Olefines) ذات درجة حرارة الغليان العالية. يظل تركيز الحامض ما بين 90-98%. أقل من 90% تركيز للحامض ينشط عملية البلمرة بينما التركيز الزائد عن 98% ينشط تفاعل التكسير. معدل عدم نشاط العامل الوسيط يتوقف على نوع شحنة الغداء ومعدل شحنة مادة i-butane استهلاك الحامض يتراوح من 0.3 إلى 2 رطل لكل جالون من منتج الألكلة.

كلوريد الألومنيوم (مع HCl كعامل لزيادة فعالية العامل الوسيط) يستخدم كعامل وسيط لإنتاج Disopropyl (لجاولين الطائرات) من كل (I-Butane) و Ethylene بالألكلة. تركيز كلوريد الألومنيوم المناسب في العامل الوسيط هو 63-84% واستهلاكه هو 1.4-3 رطل لكل برميل من المنتج.

متغيرات عملية الألكلة: (Alkylation process variables)

المتغيرات الهامة في عملية الألكلة هي: نسبة شحنة I-Butane/Olefin، محتوى المنصرف من المفاعل من i-Butane، درجة الحرارة، السرعة الفضائية للأوليفين، وزمن الالتصاق. وتأثيرات تلك المتغيرات كالاتي:

1- نسبة I-Butane إلى Olefin:

تلك النسبة تظل عند 5 إلى 10 في مصانع الألكلة. زيادة النسبة تنتج منتج ذو رقم اوكتين أعلا وله درجة غليان منخفضة بجانب انخفاض معدل استهلاك العامل الوسيط.

2- I-Butane في المنصرف:

زيادة تركيز i-Butane في المنصرف من المفاعل له نفس التأثير مثل زيادة نسبة i-Butane إلى Olefin ويمكن أن تتم بخفض كمية شحنة n-Butane نحو المفاعلات في شحنة التغذية الطازجة في تدفق دورة i-butane.

3- درجة الحرارة:

تستخدم درجة الحرارة المنخفضة في كل عمليات الألكلة. درجة حرارة التشغيل في مختلف العمليات هي:

1- H_2SO_4 عملية الألكلة ← 5-10 °م (وهذا يتطلب تبريد)

ب- HF عملية الألكلة — 25 - 28 م.

ج- $AlCl_3$ عملية الألكلة — 45 - 60 م.

إذا كانت درجة الحرارة أقل من رقم الأوكتين فإن الألكلة النهائية تكون زائدة وإنتاجية البروليمر تكون منخفضة. إذا كانت درجة الحرارة منخفضة جداً عندئذ يقل إنتاج الألكلة، بينما عند درجة حرارة مرتفعة تحدث عدوانية الحامض على الأوليفينز.

السرعة الفضائية للأوليفينز: Space velocity of olefins

السرعة الفضائية للأوليفينز تعنى حجم شحنة الأوليفينز في الساعة لكل وحدة حجم من الحامض في المفاعل. انخفاض السرعة الفضائية للأوليفينز يحسن من رقم الأوكتين للمنتج، ويقلل من إنتاج المواد الثقيلة ويقلل من استهلاك الحامض العامل الوسيط.

زمن الالتصاق : (Contact time)

زمن الالتصاق يعرف بأنه الفترة الزمنية لبقاء الغذاء الطازج، i-Butane الذي يتم إعادة تدويره من الخارج في المفاعل. زمن المكوث لعملية ألكلة حامض الكبريتيك هو 4-5 دقائق ولعملية ألكلة (HF) هو من 5-25 دقيقة. زيادة فترة الالتصاق في عدم وجود أيزوبيوتين (i-Butane) يكون غير مرغوباً حيث يحدث تفاعل جانبي للأوليفينز (Olefins) بما يقلل من نوعية المنتج.

شحنة التغذية للألكلة: (Feed stock for alkylation)

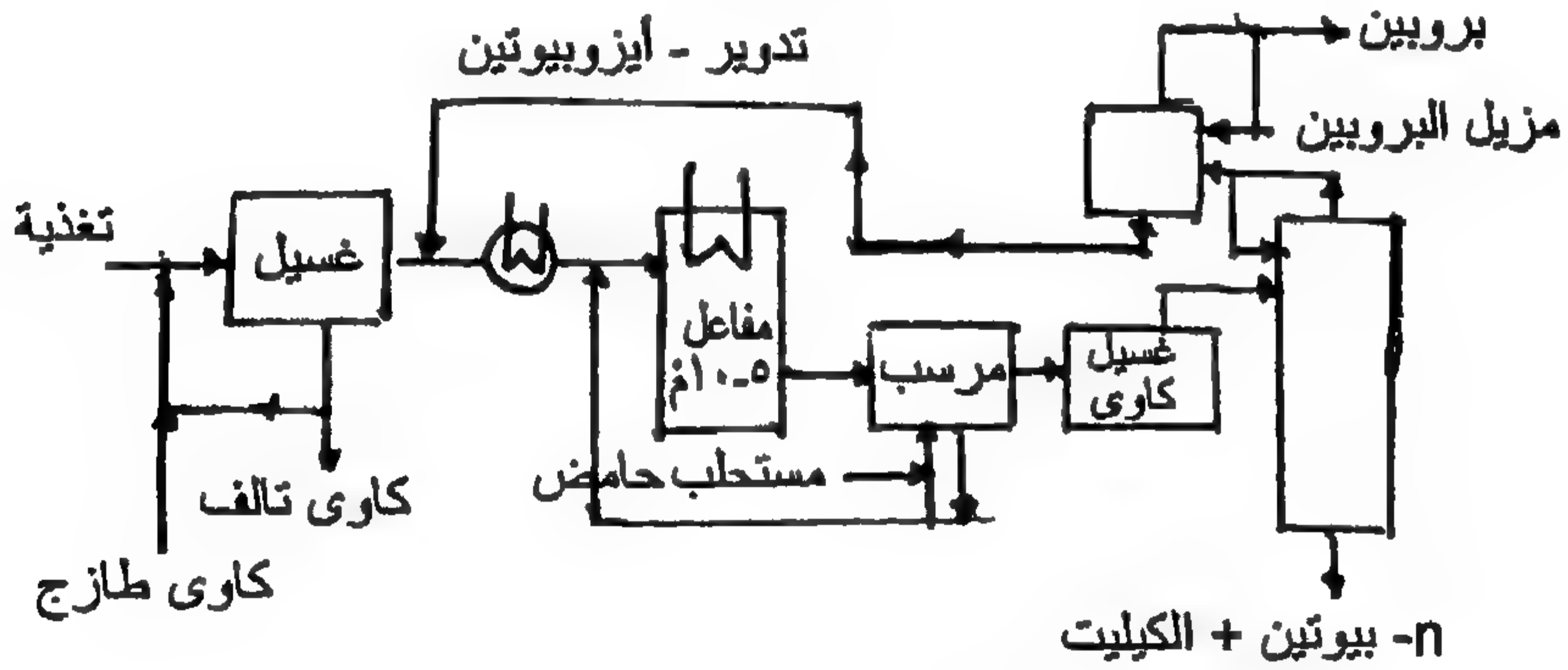
أي هيدروكربون محتوي على الأوليفين يمكن استخدامه لألكلة (i-Butane) المصدر الرئيسى للأوليفينات هو التكسير بالعامل الوسيط وإزالة الهيدروجين للبارافينات (أساساً Butane). كذلك تتم أزمرة (Isomerised) البيوتين إلى أيزوبيوتين (i-Butane) والذي يتم تكسيره حرارياً لإنتاج غذاء الألكلة. الأيزوبيوتين يتم الحصول عليه من الزيوت الخام، ومن عمليات التكسير، ومن عمليات التهذيب والإصلاح بالعامل الوسيط (Catalytic Reformers) ومن الغاز الطبيعي.

شحنة غذاء عملية الألكلة يجب أن تكون خالية من كبريتيد الهيدروجين ومن الميركبتين (Mercaptans) أي الكحول الكبريتي والذي يجعل المنتج عدوانى، ويقلل من الرقم الأوكتينى للمنتجات المعالجة بالرصاص ويزيد من معدل استهلاك العامل المساعد.

عملية الأكلة حامض الكبريتيك :

(Sulphuric acid alkylation process)

يتم إعطاء شحنة الغذاء دورة غسيل بمادة كاوية لإزالة مركب الكبريت ثم الالتصاق مع إعادة تدوير الأيزوبيوتين. يتم تبريده إلى درجة الحرارة المنخفضة المطلوبة والتصاقه بالحامض (العامل الوسيط). يتم ترسيب الحامض الذي هو العامل الوسيط من منتج الهيدروكربون وتدويره. يتم عندئذ عمل الغسيل الكاوي (Caustic Wash) لإزالة آثار الحامض من المنتج قبل تجزئة إعادة دورة تدفق الأيزوبيوتين منه. لمنع تراكم البروبين (Propane) في إعادة تدوير الأيزوبيوتين، فإنه يتم توفير مزيل للبروبين (Depropaniser). كذلك، يتم تضمين مزيل للبيوتين (Debutaniser) عادة لفصل n-Butane من المنتج ويكون مطلوب برج إرجاع (Return tower) لإزالة المقطرات الثقيلة (Heavy Ends) إذا كان المنتج سيتم خلطه مع جازولين الطائرات. مخطط للعملية موضح في الشكل رقم 52.



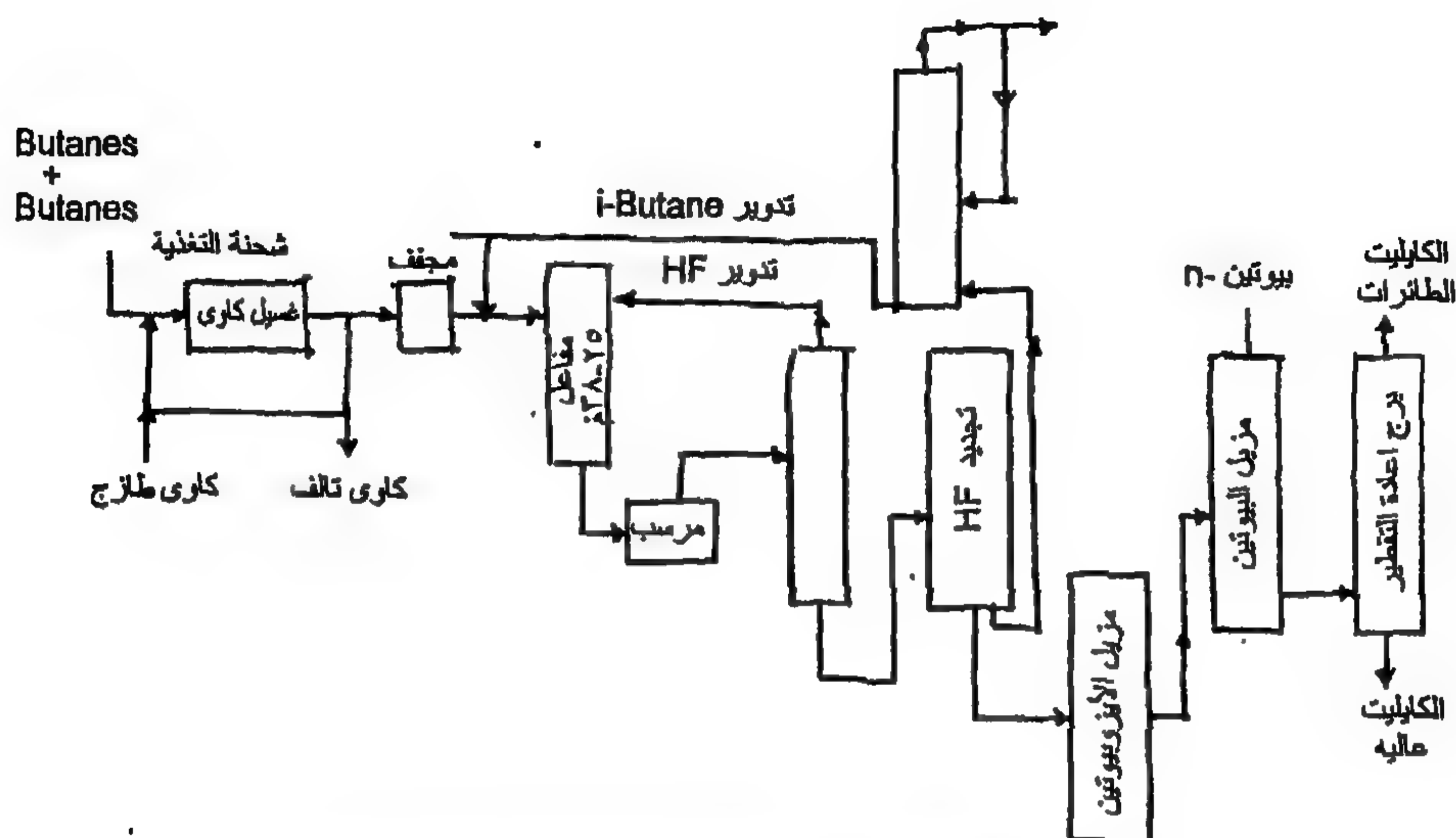
شكل رقم (52) عملية الأكلة بحامض الكبريتيك

وحدات الأكلة بفلوريد الهيدروجين :

(Hydrogen fluoride alkylation units)

هذه العملية في الغالب تشبه عملية الأكلة بحامض الكبريتيك. هذه العملية لا تتطلب معدة تبريد حيث درجة حرارة المفاعل هي 25-38 م. ولكنها معدة إضافية لتجفيف شحنة الغذاء، لتجريد HF (Strip) من المنتج، ولإرجاع تدفق وانسياب التدوير للعامل الوسيط لطرد الماء والقار وإزالة آثار المركبات المفلورة (Flourinated) من المنتج. HF شديد العدوانية عند تركيز الاستخدام ولذلك تستخدم سبيكة مكلفة من معدن المونيل (Monel) في المعدة.

النسبة ما بين الحامض إلى الهيدروكربون تختلف من 0.2 إلى أو الأقصى نسبة $C_4/Olefin$ هي حوالي 7 في هذه العملية. مخطط للعملية هو كالاتي شكل رقم 53.



شكل رقم (53) وحدة الألكة باستخدام كلوريد الهيدروجين

حيث أن، فلوريد الهيدروجين يذوب إلى حد ما في الهيدروكربون (حتى 1%) المنتج، فإن الخارج من المفاعل يتم تجريده في برج محشو (Packed tower) بحلقات الألومنيوم.

مقارنة لعمليات الألكة طبقاً للجدول التالي:

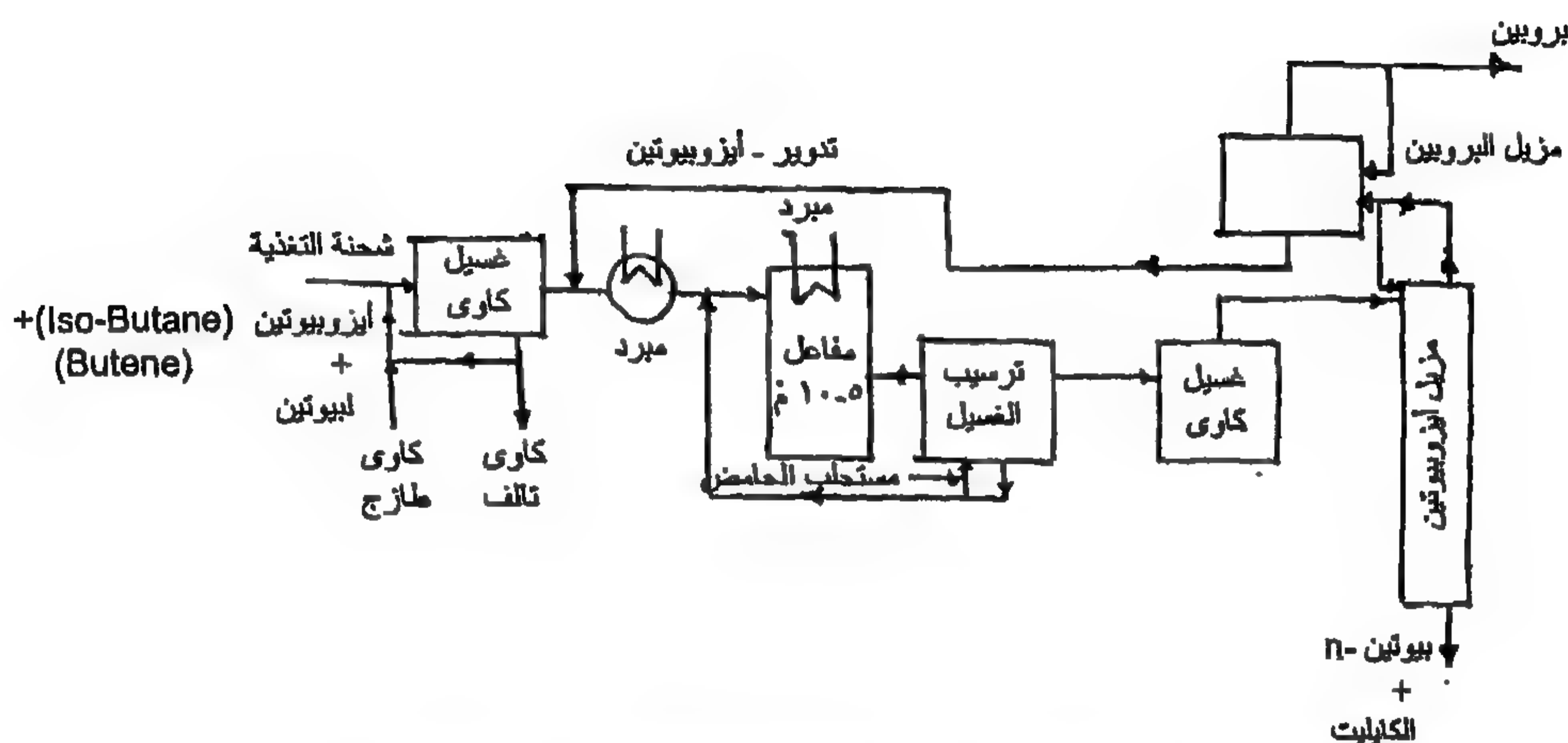
عملية الألكة بفلوريد الهيدروجين (HF)	عملية الألكة بحامض الكبريتيك (H_2SO_4)
* رقم الأوكتين للمنتج هو 93. الاستثمارات الأولية عالية بسبب استخدام معدن المونيل. قلة استهلاك الحامض HF يمثل الحاجة إلى التأمين ضد أخطاره لذلك فإنه يلزم استخدام مهمات حماية للتداول.	* رقم الأوكتين للمنتج هو 95. الاستثمارات الجارية عالية لوجود وحدة تبريد زيادة في استهلاك الحامض مشكلة التخلص من مخلفات H_2SO_4

الأزمرة (التكثف) : (Isomerisation)

عملية الأزمرة تحول (n-paraffin) إلى أيزوبارافين (Iso-Paraffin) الذي له رقم أوكتين) أعلا في وجود $AlCl_3$ كعامل وسيط. تجارياً، يكون الغالب عملياً هو

الحصول على أيزوبيوتين (Iso-Butane) من (n-Butane) والذي يستخدم عندئذ في إنتاج جازولين بنوعية جيدة بعملية الألكلة. كذلك فإن كلا من (Pentane) , (Hexane) تتم أزمرتهم لإنتاج أيزوبنتين (I-Pentane) أيزوهكزين (i-Hexane) وهما من مكونات الجازولين عالية التطاير.

الوصف التفصيلي لمخطط الأزمرة المستمرة في المجال السائل عند درجة الحرارة المنخفضة كالآتي:



شكل رقم (54) عملية الألكلة باستخدام حامض الكبريتيك

شحنة التغذية، التي سبق تسخينها وتجفيفها إلى درجة حرارة التفاعل يتم جمعها مع سريان الرجوع (Recycle stream)، الخلط مع HCL والمرور خلال المفاعل ومقطع استعادة ALCL₃. خرج المفاعل يتم تبريده وترزيه (Flashed) لتفريغ أي غازات خفيفة خلال وحدة الامتصاص (Absorber) الذي يستعيد (HCL) المحمل في الغازات. السائل من أسطوانة الترزيه يتم تجريده (Stripped) لاستعادة (HCL) وغسله بالمادة الكاوية لإزالة أي آثار للحامض. تيار البارافين المعاد تدويره يتم تجزئته من المنتج المؤزمر (Product isomer) ثم إعادة تدويره ثانياً إلى المفاعل. برج تجريد HCL يعمل عند ضغط مرتفع مما يمكن HCL الذي تم تجريده من العودة مباشرة إلى المفاعل.

في عملية أزمرة البيوتين في مجال البخار، يتم امتصاص ALCL₃ على البوكسيت المنقى لتحضير العامل الوسيط، في عملية مجال البخار على دفعات (Batch) يتم غلق وحدة التصنيع من أن إلى آخر لتفريغ العامل الوسيط.

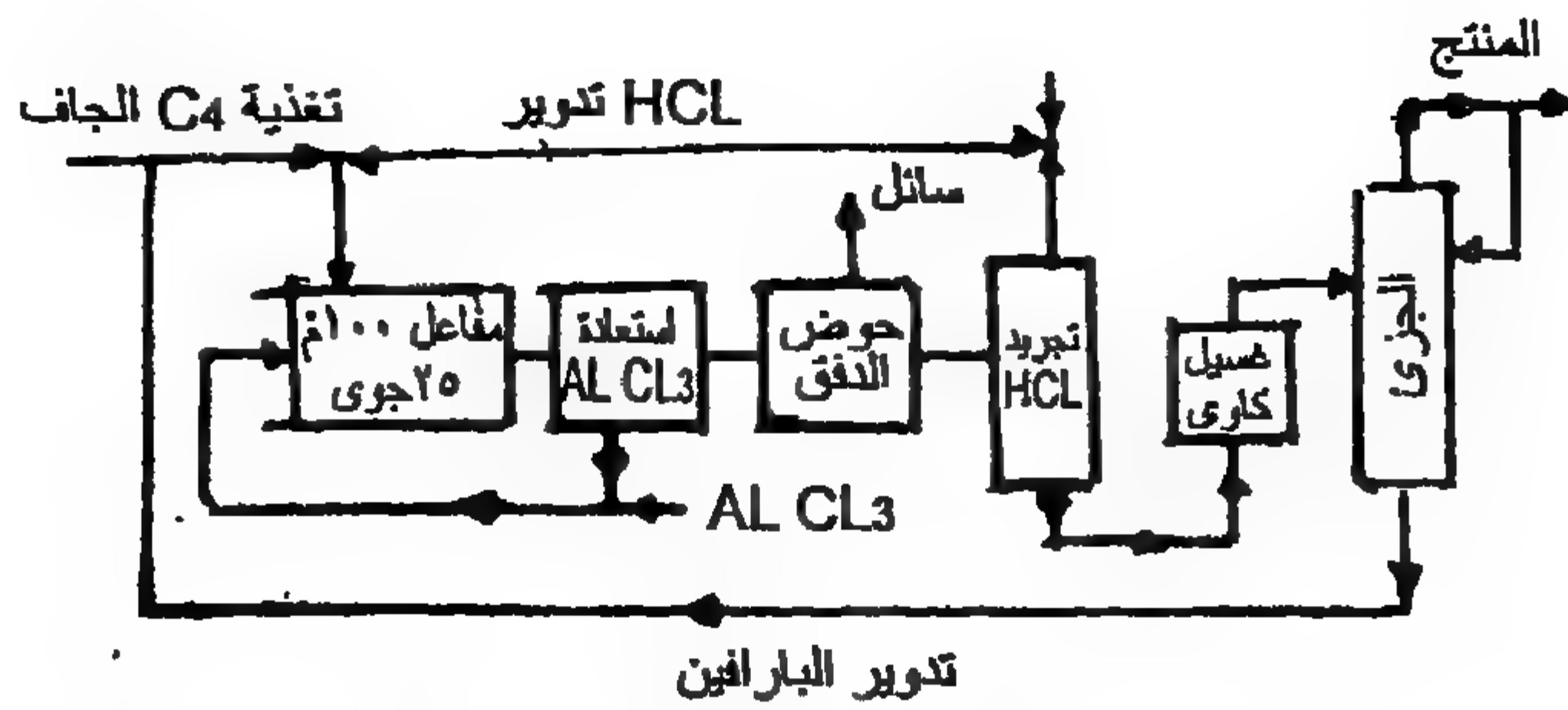
الأزمة كلاً من البنزين والهكزين تكون ظروف العملية هي نفسها مثل تلك لـ (Butane) باستثناء أن المثبط (مثل الهيدروجين عند ضغط مرتفع) يستخدم لإعاقة التفاعلات الجانبية.

جدول (19/1) عملية درجة الحرارة المنخفضة (لأزمة البيوتين Butane)

عملية مجال البخار على مراحل	عملية المجال السائل المستمرة
تم تطوير العملية بواسطة شركة بترول شل.	تم تطوير هذه العملية بواسطة شركة البترول القياسي
العامل الوسيط المستخدم هو البوكسيت المعتق مع $AlCl_3$	العامل الوسيط هو $AlCl_3$ مع HCL كمحفز.
عمر العامل الوسيط أى جالون من أيزوبيوتين لكل رطل من $AlCl_3$ استخدم هو 200	عمر العامل الوسيط هو 100-50
درجة حرارة وضغط الأزمة هما 100-150 °م، 14 كجرام/سم ² بالنسبة لأزمة C_4 ، 20 كجرام/سم ² لأزمة C_3 .	درجة الحرارة والضغط هما 100 °م، 25 كجرام/سم ²
التحويل هو 40%	التحويل هو 38%
تركيز HCl (الوزن %) هو 2-14%	تركيز HCl هو 4%

طريقة درجة الحرارة المرتفعة: (High temperature process)

فى هذه الطريقة، العامل المساعد المستخدم فى المفاعل هو البلاتين أو السيليكات - ألومينا، وظروف التفاعل هى 370-480 °م والضغط من 20-45 كجرام/سم². مثال شحنة تغذية من البنزين الهكزين (Pentane hexane) مع البنزين المعاد تدويره يتم تجزئته (Fractionated) لأخذ أيزو بنتين (I-Pentane) الذى هو من منتجات التقطير العلوية (Over Head). قاع وحدة التجزئة تكون مخلوطة بالهيدروجين، وتسخينها المسبق وشحنها نحو المفاعل. الخارج من المفاعل يتم تبريده وترزيزه (Flashed) لفصل الهيدروجين المعاد تدويره من المنتج الذى تم تثبيته وإزالة البنزين منه (Depentanised). يتم إعادة تدوير البنزين نحو المزيل للأيزوبنتين (Deisopentaniser). الأيزوبنتين والأيزوهكزين من أسفل (Depentaniser) تشكل المنتجات.

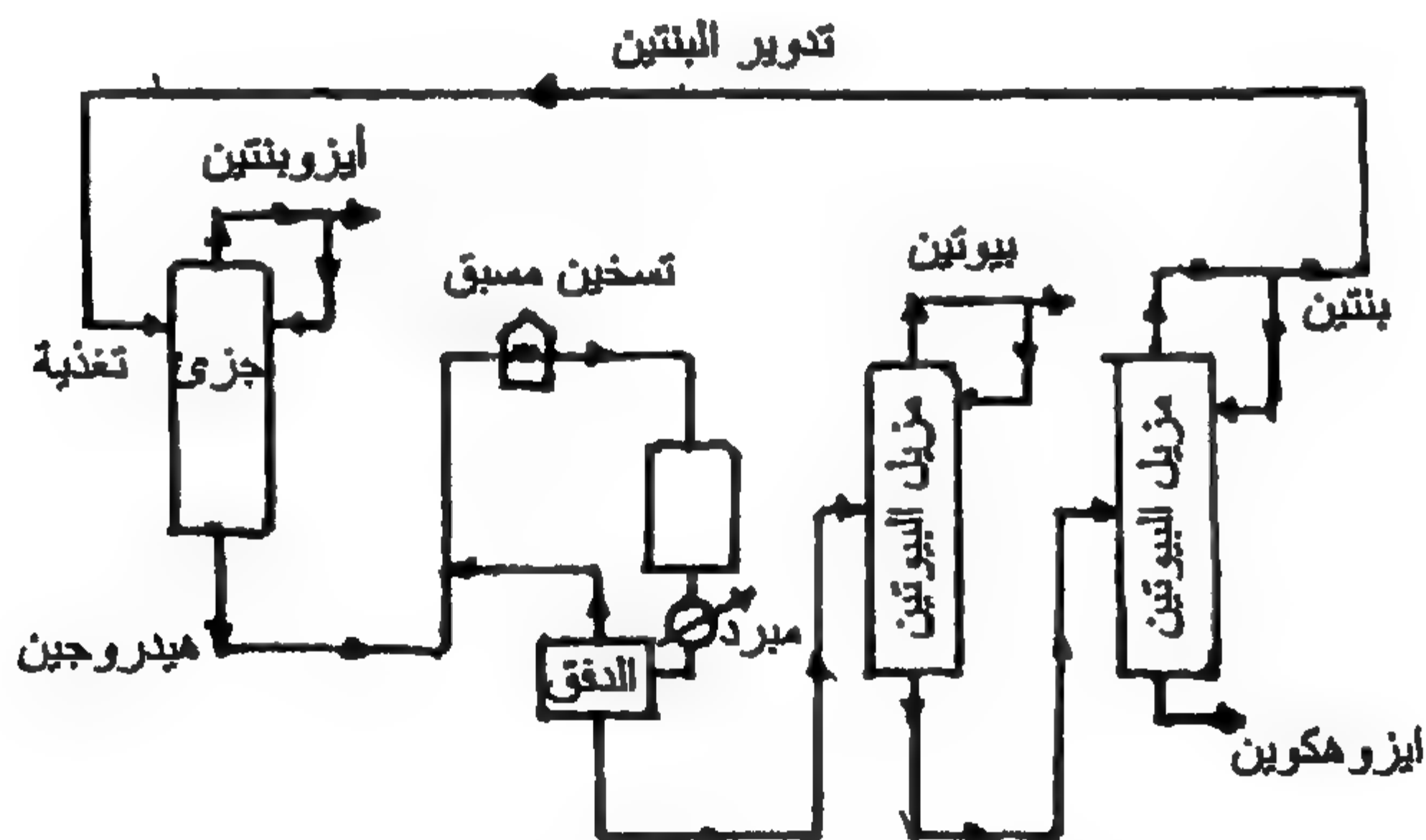


شكل (54) عملية أزمرة البيوتين في المجال السائل عند درجة الحرارة المنخفضة

الهكزين (Hexanes) تتأزمر أسرع من البننتين (Pantanes). ولكن، مع استخدام النيكل كعامل وسيط، فإنه يتم الحصول على معدلات متساوية عند تصنيع الهزين عند درجة حرارة حوالي 20°م أقل من البننتين. إزالة الكبريت من شحنة الغذاء وإزالة النيتروجين يتم لتحسين نوعية المنتج وعمر العامل الوسيط.

الطاقة الإنتاجية للمنتج تتراوح من 94-98% (بالحجم) ويتراوح رقم الأوكتين من 66 إلى 72.

مخطط للأزمرة عند درجة الحرارة العالية موضح في الشكل رقم (55)



شكل رقم (55) عملية الأزمرة عند درجة الحرارة العالية

الأكثر استخداماً لأزمرة البيوتين هو الأزمرة عند درجة الحرارة المنخفضة. طريقة الأزمرة عند درجة الحرارة المرتفعة، لها مميزات نحو تجنب تداول $AlCl_3$ ، HCl . الموازن ضد هذه الميزة هو حالات الاتزان للبارافين الغير مطلوب عند درجة حرارة التشغيل المرتفعة.

الفصل العشرين

تنقية المنتجات البترولية

20

تنقية المنتجات البترولية:

الملوثات والمكونات الغير مرغوبة فى المنتجات البترولية مصدرها هو الخام
الأصلى أو يمكن أن يكون خلال التصنيع.

تهدف عمليات التنقية إلى الآتى:

أ- خفض:

* الحامض والتآكل.

* مخلفات الكربون.

* إعاقة نشاط العامل الوسيط.

* تكوين مواد صمغية.

ب- تحسين:

* خصائص الاشتعال لوقود الكيروسين والديزل.

* تحسين رقم الأوكتين (والحساسية للرصاص)

* نقطة الصب لوقود الديزل.

* اللون والرائحة.

ج- استعادة :

* كبريتيد الهيدروجين والكحول الكبريتى (Mercaptans).

* الكيل الفينولات.

* أحماض النفثينيك (Naphthenic).

* أساسيات النيتروجين والسلفونيت (Sulphonates).

عمليات تحلية الزيت الخام (إزالة الكبريت) Sweetening processes

إزالة الكبريت ومركبات الكبريت مثل كبريتيد الهيدروجين والكحول الكبريتى.. الخ
من المنتجات البترولية يسمى تحلية. وجود تلك المركبات يجعل الزيت حامض وأكال
(Sour).

المنتجات البترولية تسمى حامضية (Sour) في حالة اجتيازها اختبار دكتور (Doctor test). في اختبار دكتور يتم رج عينة البترول مع حجم مساوى من محلول (Sodium plumbite) وكمية صغيرة من الكبريت. الكحول الكبريتى (Mercaptans) الموجود في الزيت يتفاعل أولاً مع بلميت الصوديوم لتكوين ميركابتييد الرصاص (Lead Mercaptides) المذاب في الماء والذي عند التفاعل التالى مع عنصر الكبريت يكون الداي سلفايد (Disulphide) المذاب في الزيت وذو الرائحة الخالية من رائحة الكبريت (Seet smelling) ويعطى راسب أسود من كبريتيد الرصاص (Lead sulphide) إذا كان هذا الاختبار غير منتج للون الأسود عند السطح البنى (Interface)، فإن عينة الزيت تزن حلوة أى خالية من الكبريت.

مخزون الخام الحامض (Sour) له رائحة منفرة. العمليات التى بها يتم تحويل الرائحة الكريهة للبترول الحامضى أو منتجاته إلى المنتجات التى ليس لها رائحة أو الحلوة (Sweet) تسمى عمليات التحلية (Sweetening processes).

عمليات التحلية الهامة هى:

- عملية (Doctor's sweetening).
- عملية التحلية بكلوريد النحاس.
- عملية الإذابة الانتقائية للمركبات الكبريتية. (Solutizer process).
- عملية إزالة الكبريت بالعامل الوسيط (Catalytic Desulphurisation).
- عملية التحسين الهيدروجينى (Hydrofining process).

عملية تحلية دكتور:

في هذه العملية، الكحول الكبريتى (Mercaptans) الموجود في المنتجات البترولية يتم تحويله إلى الداي سلفيد (Disulphide) بالمعالجة بمحلول دكتور (Doctor's solution) وهو محلول (Sodium Plumbite) والكبريت. كبريتيد الرصاص يتحول إلى العكس (تجديد) إلى بلامبيت الصوديوم بواسطة دفع الهواء في المحلول.



التجديد:



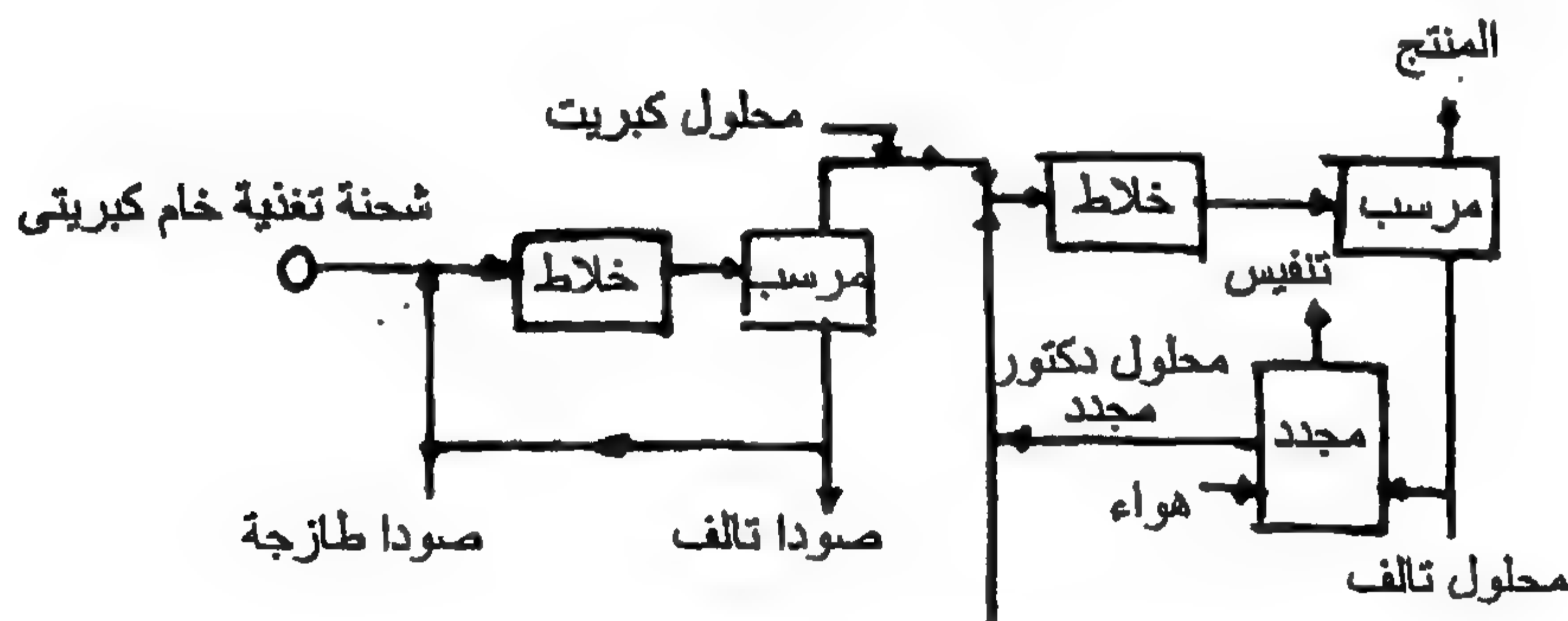
لأن وجود كبريتات الصوديوم يقلل من إذابة كبريتات الرصاص، فإنه يتم التخلص من جزء من الصوديوم من أن إلى آخر للتحكم في بناء كبريتات الصوديوم. يمكن تجديد محلول دكتور (النفايات) بالبيع لفصل المستحلب الكاوي، للزيت وكبريتيد ، ومن المجال السفلي لبلمبيت (TopOil) الرصاص من المجال العلوي لسحب الزيت من سلفيد (Slurry) الرصاص، تكسير المستحلب بالتسخين إلى 65°م وفصل الردة الرصاص ونفخة بالهواء عند 80°م لمدة حوالي 43 ساعة عند الضغط الجوي.

عملية دكتور للتخلية تتم عند 65°م. 20 جزء من محلول دكتور يتم تدويرها لكل 100 جزء من الرصاص. يتم التصاق شحنة التغذية ومحلول دكتور لمدة 30 ثانية قبل إضافة محلول الكبريت بعد ذلك يتم تقليل كل المحلول لمدة 5-15 دقيقة. إضافة الكبريت يجب إحكامها حيث زيادة الكبريت تنتج البولى سلفيدز Polysulphides والذي يقلل درجة الأوكتين للجازولين ويقلل من خواص الاشتعال لوقود النقطير.



تجدید محلول دکتور یتم عند 80-110 م و عند ضغط جوی 1 إلى 7.

مخطط للعملية موضح في الشكل رقم (56)



شكل رقم (56) عملية ازالة الكبريت - دكتور

عملية التحلية بكلوريد النحاس:

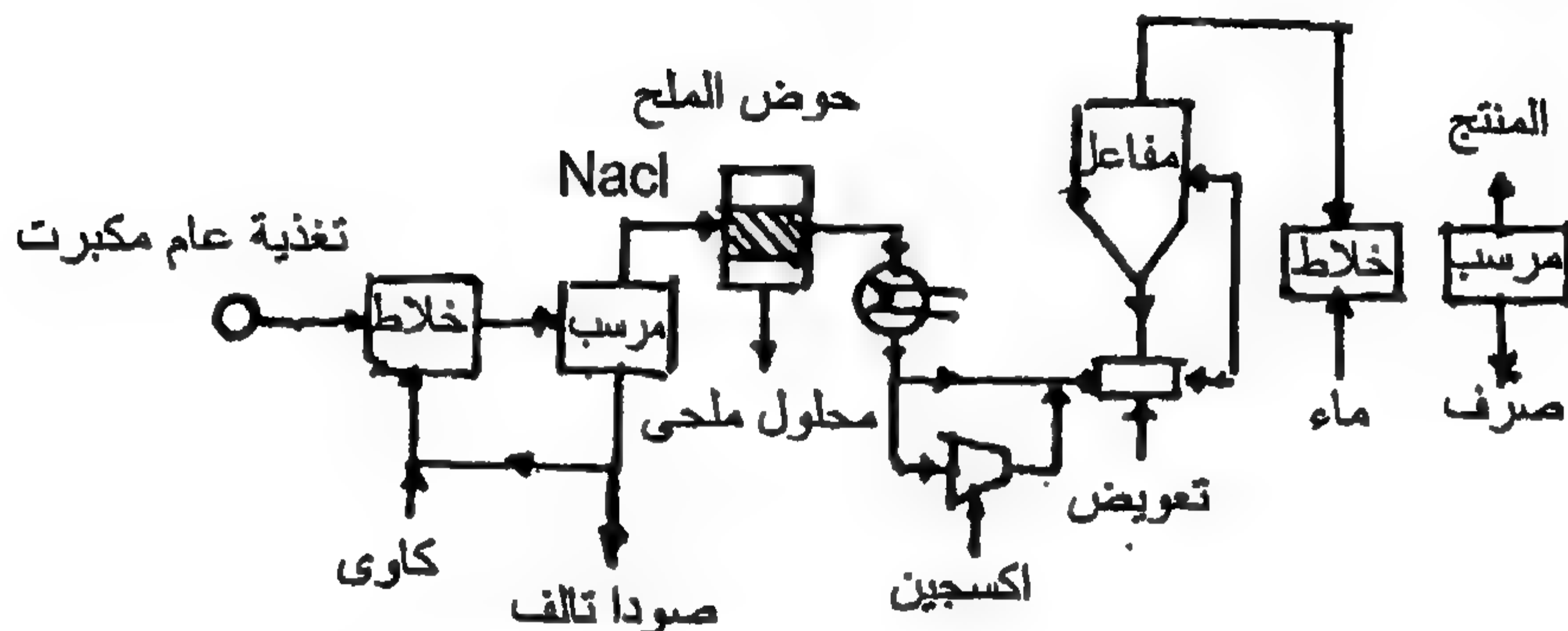
في هذه العملية لا يتم إضافة كبريت. العامل الوسيط هو ردة (C₆Cl₂) التفاعلات:



تستخدم هذه الطريقة لتحلية كلاً من Butane، الجازولين، زيوت الوقود (السولار الديزل) والكيروسين. بعد الغسيل بمادة كاوية والتسخين يتم خلط شحنة الغذاء مع

الهواء أو الأكسجين ثم مع ردغة كلوريد النحاس (جزء واحد) والطفلة (4 أجزاء) يتم إرسال الخليط إلى مفاعل الفصل (Reactor - separator) حيث منه يتم إعادة تدوير العامل الوسيط نحو شحنة الغذاء (Feed). قبل السحب من النظام يتم غسيل المنتج المعالج بالماء. درجة حرارة التفاعل هي ما بين 25 إلى 50°م. عند درجة حرارة أقل تكون التفاعلات بطيئة بينما عند درجة حرارة أعلا توجد تفاعلات جانبية غير مرغوبة.

مخطط للعملية موضح في الشكل رقم 57.



شكل رقم (57) عملية الردغة لازالة الكبريت باستخدام $Cu Cl_2$

عملية الإذابة الانتقائية للمركبات الكبريتية: (Soltizer process)

هذه العملية تزيل الكحولات الكبريتية بإذابتها. معالجة لمخزون الحامض (Sour) بالصودا الكاوية يزيل فقط الكحولات الكبريتية المنخفضة. الكحولات الكبريتية ذات الوزن الجزيئي الأعلى لها إذابة محدودة في هذا العامل. ولكن، بعض المذيبات الانتقائية للمركبات الكبريتية مثل الأحماض الدهنية الكريزول (Cresols)، حامض نفتينيك (Naphthenic) تساعد على إذابة الكحولات الكبريتية العالية (Higher Mercaptans) في البوتاسا الكاوية. هذا يكون مبدأ عملية الإذابة الانتقائية للمركبات الكبريتية.

عند استخدام الميثانول (Methanol) كمحلول للإذابة الانتقائية للمركبات الكبريتية، عندئذ تعرف العملية بعملية (Unisol Process). وعند استخدام حامض نفتينيك (Naphthenic acid) كمحلول للإذابة الانتقائية للمركبات الكبريتية عندئذ تسمى العملية (Mercaptol process).

.(58)



عملية إزالة الكيريت باستخدام العامل الوسيط :

العوامل الوسيطة مثل البوكسيت، تراب القصار (Fullers earth)، الطفلة المنشطة.. الخ هذه تعمل على تحويل الكبريتيدات العضوية (Organic sulphides) والكحولات الكبريتية إلى كبريتيد الهيدروجين (H_2S) والهيدروكربونات عند $-350^{\circ}C$ - $400^{\circ}C$.

$$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{SH} \longrightarrow \text{C}_9\text{H}_8 + \text{H}_2\text{S}$$
$$2\text{C}_9\text{H}_{19}\text{SH} \longrightarrow \text{C}_9\text{H}_{19}\text{SC}_9\text{H}_{19} + \text{H}_2\text{S}$$


وهذه تستخدم فى تحلية (إزالة الكبريت) للجازولين والكيروسين المنتج بالتقطير المباشر للخام بدون تكسير (Straight run). إزالة الكبريت من 0.425% إلى 0.011% ورقم أوكتين محسن من 45 إلى 48 يمكن تحقيقه.

عملية التحسين الهيدروجينى لإزالة الكبريت:

Hydrofining desulphurization process:

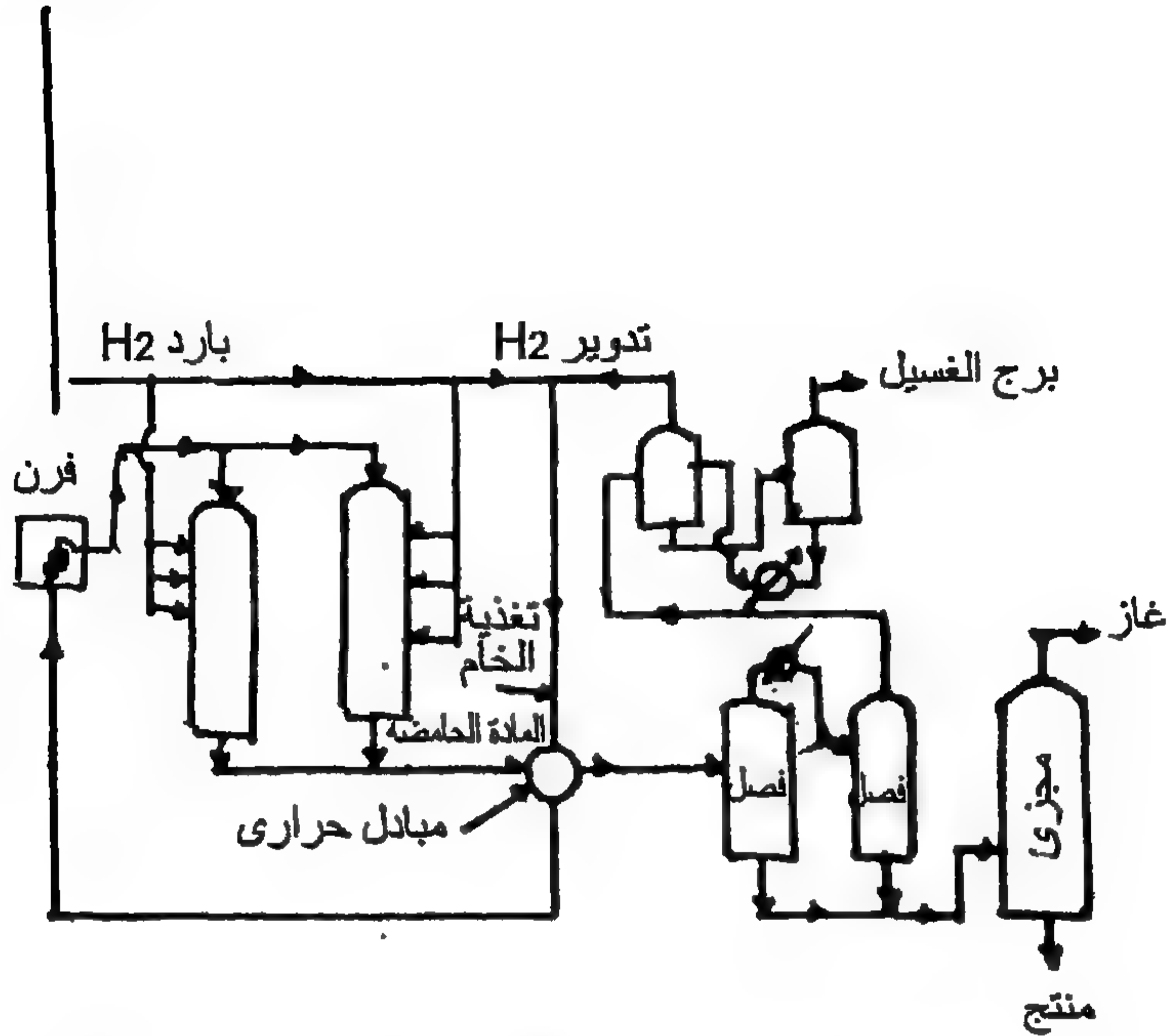
هذه الطريقة هى الأحدث والأكثر تأثيراً لإزالة الكبريت. فى هذه العملية تتم إزالة الكبريت بالعامل الوسيط فى وجود تدوير الهيدروجين. الهيدروجين ينشط عملية إزالة الكبريت ويقلل من تكون الكوك. ظروف التفاعل هى 350-450°م، 20-25 ضغط جوى طبقاً لطبيعة شحنة التغذية. ظروف التشغيل لمختلف شحنات التغذية كما فى الجدول التالى:

جدول (20/2)

المعايير	جازولين التقطير العادى	وقود النفائات	زيت الغاز الخفيف (السولار) الناتج عن التكسير بالعامل الوسيط
درجة الحرارة 50م	390	350	395
ضغط المفاعل. جوى	36	30	40
درجة حرارة وحدة الفصل °م	200	170	190
الإنتاجية %	96.5	98	97.5

العامل الوسيط مثل أكسيد المولبدنيوم، أكسيد الكوبالت وخليط من الإثنين يستخدم لإزالة الكبريت فى وجود الهيدروجين. الحرارة الناتجة عن التفاعل (Exothermic heat) (هى 30 كيلو كالورى/ كيلو مول) تتم إزالتها بتدوير H_2 البارد بمعدل 300-6000 (Nm^3/m^3 of charge). يظل تركيز الهيدروجين فى سريان إعادة تدوير الغاز عند 70-90%.

مخطط للعملية موضح فى الشكل رقم (59)



شكل رقم (59) عملية ازالة الكبريت بالتحسين الهيدروجيني

إزالة المادة الشمعية: (Dewaxing)

إزالة المادة الشمعية من المنتج البترولي (أساساً زيت التزليق) يسمى (Dewaxing). المادة الشمعية البترولية هي هيدروكربونات صلبة (حيث درجة حرارة الانصهار من 35 - 95 م) وتذاب في الزيوت الخام ومنتجاتها. لا يمكن فصل المواد الشمعية بالتقطير حيث درجة حرارة غليانها تتطابق مع المنتجات البترولية. عند درجات الحرارة المنخفضة، تتبلور المواد الشمعية وترسب من وقود الديزل وزيوت التزليق. لذلك، لاستمرار سيولتها فإنه يجب إزالة المواد الشمعية منها. توجد ثلاث طرق لإزالة المواد الشمعية وهي:

أ- التصليد بالتبريد المفاجئي : Chilling and pressing process

ب- عملية إزالة المواد الشمعية بالمذيب (طريقة MEK ، طريقة البروبين)

ج- عملية إزالة المواد الشمعية باليوريا.

إزالة المواد الشمعية تزيد من لزوجة الزيت (أي مؤشر اللزوجة يقل) لأن لزوجة الشمع المذاب أقل عن تلك للزيت المصاحب له.

عملية التصليد بالتبريد المفاجئ والضغط:

هذه هي أقدم طريقة حيث يتم التبريد المفاجئ للزيت الحامل للمادة الشمعية وذلك بالتبريد في مبادلات حرارية ذات ماسورة مزدوجة لتبخر المادة الشمعية والتي عندئذ تتفصل بالترشيح، الطرد المركزي أو الترسيب. نظراً لأن لزوجة الزيت تزداد بعد التبريد المفاجئ، فإن الترشيح يصبح صعباً، مستهلكاً للوقت ومكلفاً. لذلك فإن إزالة المادة الشمعية بالمذيب هي الطريقة التي تم استخدامها.

طريقة إزالة المواد الشمعية بالمذيب:

في هذه الطريقة يتم أولاً إذابة الزيت الحامل للمواد الشمعية في مذيب، ثم يتم التبريد المفاجئ (Chilled) للمحلول. الشمع الذي يتبلور (Crystallised) يتم عندئذ فصله من المحلول في مرشحات التفريغ (Vacuum filters). المذيبان المستخدمان في هذه العملية هي Propane, Methyl Ethyl ketone (MEK).

متطلبات المذيب لعملية إزالة المواد الشمعية الجيدة:

- يجب أن يكون تام الإذابة مع الزيت عند درجة الحرارة المرتفعة.
- يجب أن يكون إذابته للشمع مهمة.
- وجود المادة الشمعية في المذيب يجب أن تكون قابلة للترشيح منه.
- درجة حرارة غليان المذيب يجب أن تكون منخفضة لتسهيل عملية الفصل ولسهولة الاستعادة بدون استهلاك كبير للطاقة.
- يجب أن تكون نسبة المذيب إلى شحنة الغذاء منخفضة.
- يجب أن يكون ثابت حرارياً وغير أكال أو عدواني.

عملية إزالة المواد الشمعية باستخدام ميثيل إيثيل كيتون:

عادة يتم خلط المذيب (MEK) مع المواد الأروماتية مثل البنزين والتولوين بالنسبة الآتية: MEK = 25-50%، بنزين 40-60%، تولوين = 12-15% (MEK) يسبب تجمد الشمع في بلورات، بما يسهل من ترشيحه بينما المواد الأروماتية تزيد من إمكانية المذيب في إذابة الزيت.

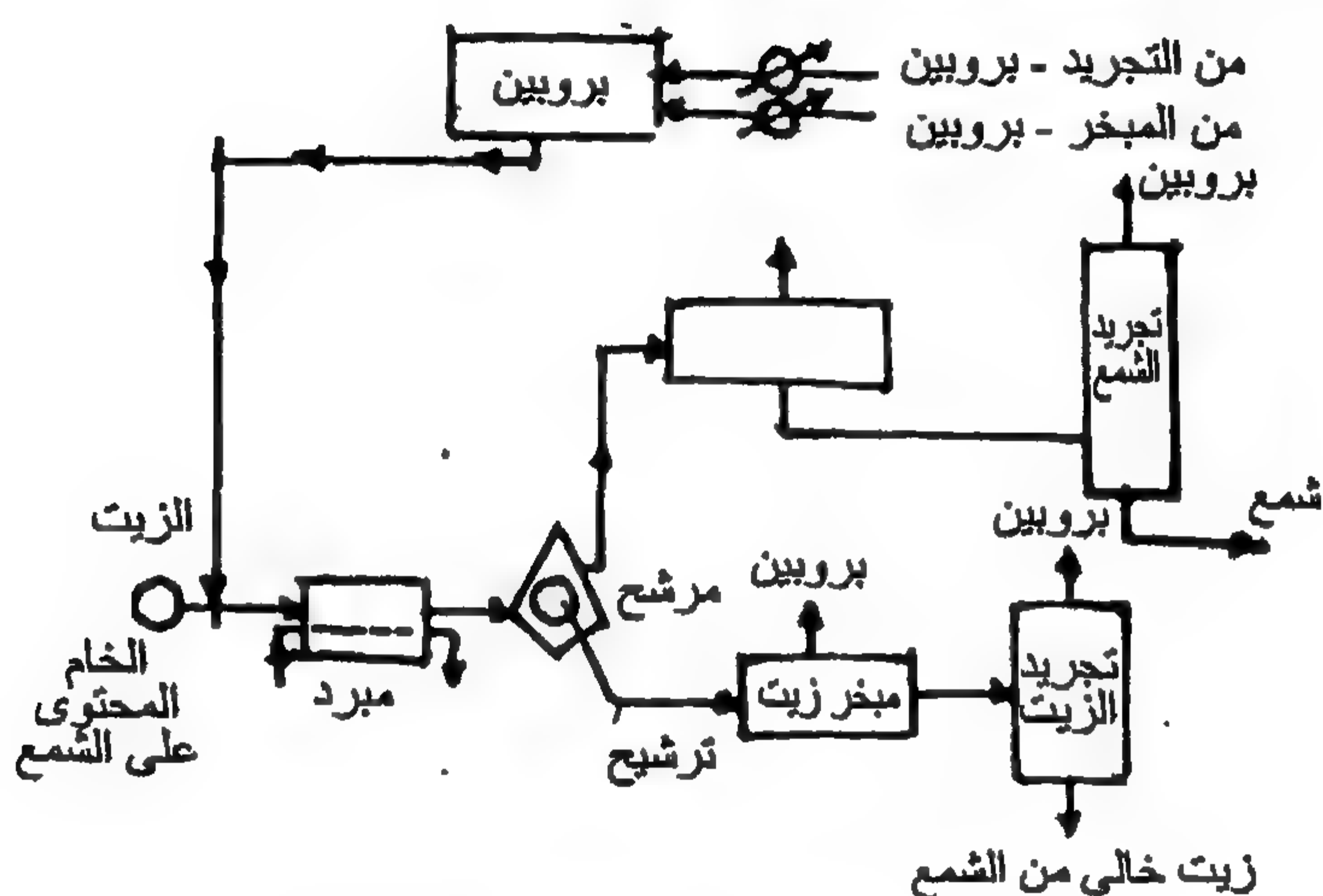
زيت الشحم المحتوى على المواد الشمعية يتم خلطه مع المذيب (بالتسخين) ثم التبريد المفاجئ للخليط أولاً بالتبادل الحراري من سائل الترشيح البارد (من عملية الترشيح) ثم مع الأمونيا أو البروبين الذي تم تبريده إلى -20°م لتحويل المادة الشمعية

إلى بللورات. معدل التبريد المفاجئ هو 2-7 م/الدقيقة. مادة الغذاء التي تم تبريدها المفاجئ يتم ترشيحها باستمرار على مرشح أسطواني دوار بالتفريغ لفصل بللورات المادة الشمعية من محلول الزيت - المذيب. يتم غسيل قشور الشمع (Waxcake) بمذيب بارد لاستبدال الزيت المتبقى. محلول الترشيح يتم تسخينه لطرد المذيب الذي يتم تكثفه وتدويره لإعادة الاستخدام. الزيت من عملية الطرد (Flashing) لازال يحتوى على آثار قليلة من المذيب الذي يتم تجريده (Stripped out) بالبخار.

إنتاجية الزيت المزال منه المواد الشمعية هي 89 إلى 92% بينما تلك للشمع هي 8 إلى 11%.

عملية إزالة المواد الشمعية بالبروبين: $(CH_3 CH_2 CH_3)$

وحدة إزالة المواد الشمعية بالبروبين تشبه إلى حد كبير وحدة (MEK). ولكن مقارنة بعملية إزالة المواد الشمعية بطريقة (MEK) فإنها مفيدة ذلك لأن جزء من البروبين المذيب نفسه يتبخر ويحدث تأثير تبريد. بمقارنة السلبيات هي أن عملية البروبين تتطلب استمرار الضغط المرتفع. مخطط لعملية إزالة المواد الشمعية بالبروبين موضح في الشكل رقم (61).



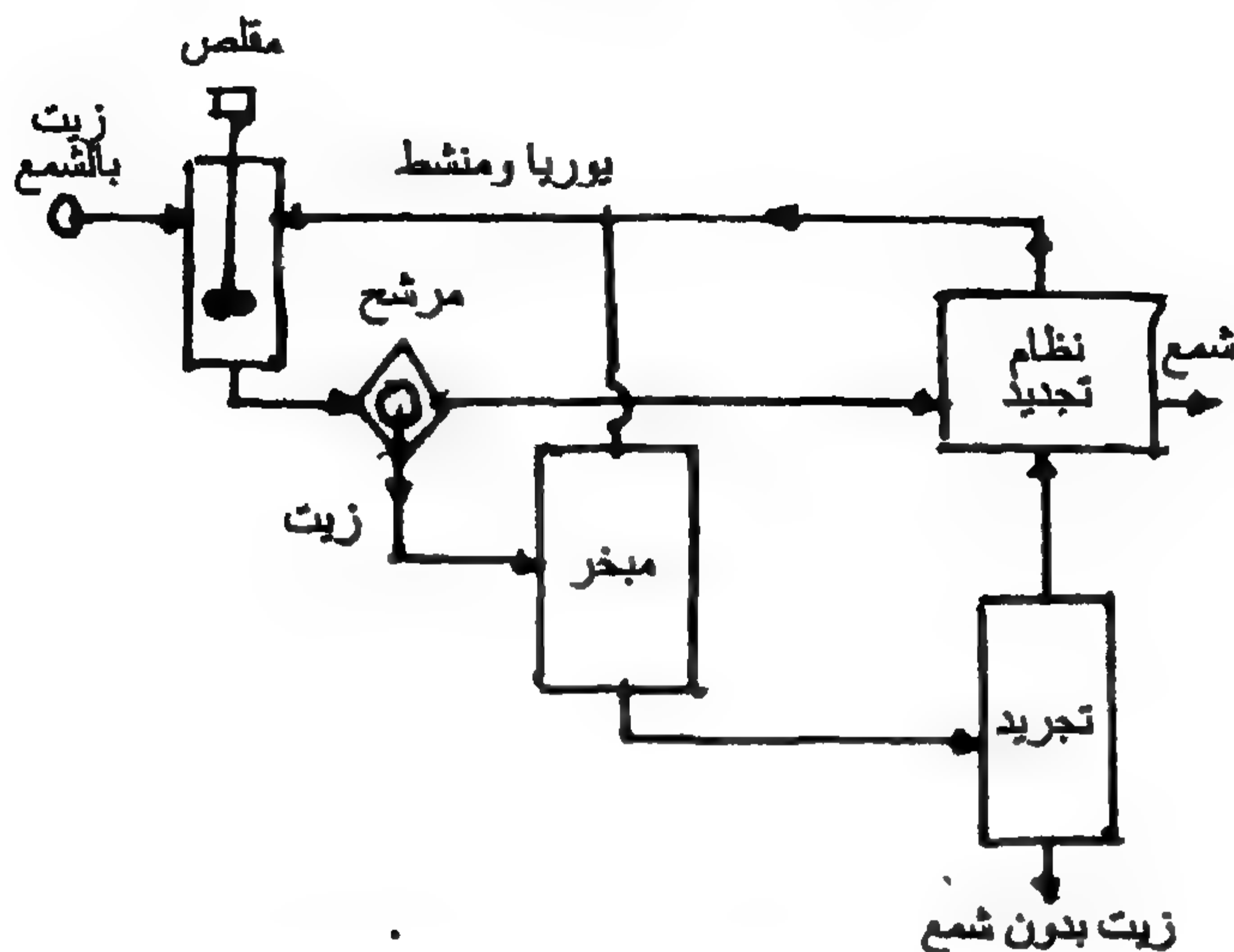
شكل رقم (61) عملية إزالة الشمع بالبروبين

نسبة المذيب إلى شحنة الغذاء هي عموماً مرتفعة (ما بين 2 إلى 3). إذا كانت أقل من 1.6، عندئذ يحدث تكون واستخراج المنتج (Get). إزالة المواد الشمعية بالبروبين تتطلب درجة حرارة منخفضة نسبياً مقارنة بعملية إزالة المواد الشمعية بطريقة (MEK).

عملية إزالة المواد الشمعية باليوريا (urea dewaxing process)

هذه العملية مبنية على حقيقة أن اليوريا تكون معقد صلب قابل للترشيح (Adducts) مع البارافينات الضخمة (مكونات المواد الشمعية) ذات القليل من التشعب الجانبي أو عديمة التشعب (Branching). إزالة المواد الشمعية باليوريا مؤثر جداً في حالة الشحنات العالية. يستخدم منشط (Activator) مثل الكحول الميثيلي ليكون الإنتاج كاملاً في وقت معقول.

تحلل المنتج (Adduct) يتم بإذابة اليوريا في مذيب مناسب أو بتسخينه إلى حوالي 90°م. مخطط للعملية موضح في الشكل رقم (62)



شكل رقم (62) عملية إزالة الشمع باليوريا

إزالة الزيت من المادة الشمعية (Deolling of wax)

إزالة الزيت من المادة الشمعية يتم لإزالة الزيت المتبقى في الشمع المنتج في عملية إزالة المواد الشمعية. محتوى المادة الشمعية من الزيت قد يصل إلى 50% في حالة عمل التبريد المفاجئ بدون مذيب. الشمع الذي تم تشطيه يجب أن لا يحتوى زيادة عن 0.5% زيت.

الانضاج (للشمع الارشاحى لنزع الزيت والرطوبة) - Sweating، عملية اتحاد عاملين Resulting، الاستخلاص بالمذيب (Solvent extraction) تلك هي العمليات الثلاث لإزالة الزيت.

في عملية الإنضاج (Sweating)، يتم صهر المادة الشمعية الخام (Slack wax) وصبه رقائق سميكة (Thick sheets) والتي يتم تعريضها إلى التسخين البطيء على وعاء مستدير قليل العمق ذو قاع مثقب (pans). مع ارتفاع درجة الحرارة فإن خليط الزيت والمادة الشمعية ذات درجة حرارة الغليان المنخفضة يتم صهرها. يستمر التسخين حتى وصول الشمع المتبقى إلى نقطة الانصهار المطلوبة. يتم تكرار عملية الانضاج هذه لإنتاج مادة شمعية ذات نوعية جيدة.

فى عملية الترسيب، يتم تخفيف الشمع الخام بالنافثا الباردة، وإعادة التبلمر بالتبريد المفاجئ. الفصل النهائى لبلورة الشمع يتم بالطرد المركزى. إزالة الزيت بالمذيب يتضمن خطوات مشابهة كما فى حالة إزالة المواد الشمعية بالمذيب. يستخدم (MEK) أو البروبين لإزالة الزيت من المادة الشمعية.

معالجة المنتجات البترولية بالحامض، القلوى والطفلة:

Acid, Alkali and clay treatment of petrolulm products:

1- المعالجة بالحامض : (Acid treatment)

يتم إعطاء معالجة تشطيب بحامض الكبريتيك للمنتجات البترولية ذات كل مجالات الغليان (من النافثا حتى زيوت التزليق). المعالجة المعتدلة بالحامض تزيل المواد المسببة لتكوين الصمغ واللون (أساساً الأوليفينز) والمعالجة الحادة تزيل الكبريت كذلك من المنتجات البترولية.

معالجة المنتجات البترولية بحامض الكبريتيك (In Nutshell) :

- تزيل مركبات النيتروجين، المواد الأسفلتية، الأوليفينز، الداي أولفينز، الأسيتيلين Acetylenes، المواد الأروماتية (بالحامض ذو التركيز المرتفع)، مركبات الكبريت (مثل السلفيدات، الكحولات الكبريتية، ثيوفينز Thiophenes).
- تحسين اللون، الثبات واللون.
- انخفاض العدوانية وتكوين الصمغ.
- لا تزيل عنصر الكبريت، CS_2 ، وبعض مركبات الكبريت ذات الوزن الجزيئى المرتفع.

سلبيةات معالجة المنتجات البترولية بحامض الكبريتيك هى:

- * فاقد تنقية كبير بسبب تكون حماة الحامض مع وجود مشاكل فى التخلص من تلك الحماة الحامضية.

معالجة الحامض تتضمن جمع كل من الحامض والشحنة الخام معاً بالنسب المطلوبة وعند درجة حرارة مناسبة ثم فصل المجالات بالترسيب.

المجال الزيتى تتم معادلته والتخلص من الحامض المستهلك. يتم عندئذ تجزئة (Fractionate) المنتج لإزالة المنتجات ذات درجة حرارة الغليان المرتفعة أثناء المعالجة بالحامض.

عموماً يستخدم H_2SO_4 بتركيز 93% ($66^\circ Be$). إذا كان الهدف هو فقط تحسين لون المقطرات الخفيفة، فإنه عندئذ يتم استخراج الحامض المخفف أكثر من ذلك. تنقية زيوت التشحيم تحتاج إلى تركيز حامض كبريتيك حتى 98%. درجة حرارة الالتصاق المنخفضة تنتج ألوان منتجات ذات لون أفضل وتساعد على إزالة مركبات الكبريت. الجازولين (Gasolines) يعالج عند درجة حرارة من 20-30°م، تستخدم درجة حرارة أعلا (30-50°م) لمعالجة الكيروسين (Kerosenes) ذلك لأن إزالة المواد الأروماتية، الهيدروكربونات الغير مشبعة والمادة الأسفلتية يكون مفضلاً عند درجات الحرارة تلك. زيوت التزليق عالية السرعة تظل في حاجة إلى حرارة أعلا (40-80°م) لضمان الالتصاق الجيد مع الحامض. درجات الحرارة المرتفعة تساعد على زيادة الفقد في عملية التنقية. المنتجات الثقيلة تحتاج إلى زمن التصاق أطول.

لقد كان استخدام (Acetic anhydride)، حامض الهيدروفلويك لتحسين ثبات اللون والرائحة للمقطرات محدوداً جداً.

المعالجة بالقلوي (الصودا الكاوية):

(Alkali "Caustic soda" Treatment)

بعد المعالجة بالحامض، فإن المنتجات البترولية المنقاة يتم إعطاؤها دفعة غسيل بالصودا الكاوية لمعالجة الحموضة. الغسيل بالقلوي يزيل كذلك المواد الحامضية الطبيعية الموجودة أصلاً مثل كبريتيد الهيدروجين، Carbonyl sulphide, fatty acids, aryl mercaptans, lower aliphatic mercaptans phenol, naphthenic acids من المنتجات البترولية.

المعالجة بالطفلة : (Clay treatment)

الطفلة تستخدم كمادة امتصاص للمواد الغير مرغوبة من المنتجات البترولية تستخدم لمعالجة بالطفلة للآتي:

- إزالة اللون وثبتت الجازولين بالتكسير (Cracked Gasoline)
- إزالة الكبريت من الجازولين والكيروسين الذي تم إنتاجه من برج التقطير عند الضغط العادي (Straight run).
- إزالة اللون من منتجات الزيت الثقيل.
- معادلة الزيوت الثقيلة التي عولجت بالحامض والتي لا يمكن غسلها بالصودا الكاوية بسبب صعوبة الاستحلاب.

- إزالة (امتصاص) للزرنبيخ من شحنة التغذية نحو التهذيب بالعامل الوسيط (Catalytic reforming).
- إزالة الراتنجات الأسفلتية والمواد الحامضية من الزيوت الثقيلة والمواد الشمعية.
- تحسين مقاومة الأكسدة للمنتجات.

في معالجة الجازولين والكيروسين تعمل الطفلة كعامل وسيط بينما لإصلاح شحنة التغذية والزيوت الثقيل فإنها تعمل كمادة إمتصاص (Adsorbent). الزيوت ذات المحتوى العالي من الأسفلت، يتم تجريدها من الأسفلت بالمعالجة بالحامض أو الاستخلاص بمذيب ثم إعطائها معالجة بالطفلة. المعالجة التقليدية للمنتجات البترولية بالحامض يليها المعالجة بالطفلة لمعادلة الشحنة بامتصاص الحماة والمواد الحامضية.

الطفلة (مثل البوكسيت، تراب القصار (Fuller's Earth) تعمل كعامل وسيط لبلورة المواد المكونة للون والصمغ في تكسير الجازولين (Cracking Gasoline's). والطفلة كذلك كعامل وسيط في تحويل الكبريتيدات العضوية (Organic Sulphides) والكحولات الكبريتية (Mercaptans) إلى كبريتيد الهيدروجين (H_2S) وهيدروكربونات عند 300 - 350°م. معالجة الطفلة بالمجال السائل تتم إما بإنفاز السائل عبر المادة لإستخلاص ما بها (الرشح Percolation) أو بالترشيح (Contact Filtration). الأول يتكون من إرشاح شحنة السائل خلال طبقة من الطفلة ثابتة أو متحركة. في الترشيح يتم خلط السائل مع مادة الامتصاص (Absorbent) والترشيح.

في معالجة الطفلة في المجال التجارى (Vapour Phase)، يتم إمرار الأبخرة فوق طبقة مثبتة من الطفلة. في ظروف إزالة الكبريت، فإن رواسب الكوك تعيق نشاط العامل الوسيط الذى يمكن عادة تنشيطه بحرق الكوك. التخلص من الطفلة المستنفذة يعتبر مشكلة كبيرة ذلك لأن الاحتياج إليها محدود في طوب خبث الفرن (Cinder Bricks).

الطفلة المستنفذة من العمليات بخلاف عملية إزالة الكبريت عادة لا يتم تجديدها.

إزالة الأسفلت: Deasphalting

المادة الأسفلتية هي مركبات ذات وزن جزيئي مرتفع الجودة في البترول بتركيز يتراوح من صفر إلى 65 % ولها درجة حرارة غليان مرتفعة في مجال زيوت التزليق وزيوت الغاز (الديزل) الثقيلة. الأسفلت يتأكسد بسرعة وسكون حماة كربونية ولذلك يلزم إزالته من زيوت التشحيم. الأسفلت غير مرغوب في شحنة التغذية للتكسير

بالعامل الوسيط (Catalytic Cracking) ذلك لأنه يكون الكوك. الطرق التي يتم بها إزالة الأسفلت هي التقطير (عند الضغط الجوي أو تحت التفريغ) أو المعالجة بالحامض أو الاستخلاص بمذيب (Propane). المعالجة بالحامض لإزالة الأسفلت هي عملية ملغاة بسبب الفقد الكبير في الهيدروكربونات. معظم إزالة الأسفلت يتم التقطير (الجوى أو بالتفريغ). ولكن، العديد من المواد المرغوب فيها لزيت التزليق لا تزال متروكة في المتبقي من التقطير بالتفريغ. من وجهة نظر هذه فإن إزالة الأسفلت بالمذيب هي الطريقة الأفضل.

عملية مذيب البروبين لإزالة الأسفلت:

Propane (Solvent) Deasphalting process:

البروبين يذيب الهيدروكربونات وينبذ (Rejects) المواد الأسفلتية القريبة من درجة حرارتها الحرجة (Critical Temperature - التي لا يمكن فوقها التسييل للمادة الأسفلتية). وهو يذيب كذلك الجزئيات الصغيرة تفضيلاً مقارنة بالجزئيات الكبيرة. في مجال الظروف المستخدمة، فإن رفع درجة حرارة البروبين يقلل من قدرته على الإذابة ويحسن من الخاصية التفضيلية. زيادة نسبة المذيب (البروبين) إلى الزيت يزيد من حدة الفصل.

الخام المزال أجزاءه المتطايرة (المخطوف Reduced-crude) يتم تغذيته قريباً من القمة والبروبين السائل قريباً من القاع لبرج التصاق السائل - السائل أى (برج إزالة الأسفلت). البروبين يمر إلى أعلا البرج، مذيباً للزيت وحاملاً له إلى أعلا. المادة الأسفلتية تمر إلى الخارج عند القاع. قمة قاع البرج يتم تسخينها بالبخر لخفض طاقة حمل الزيت للبروبين. نتيجة لذلك، فإن بعض الزيت ينعكس (Refluxes) أسفل البرج لتحسين حدة الفصل. بعض البروبين يذاب في الأسفلت (المرفوض والمنبذ) حيث يزال بالتبخير والتجديد بالبخر. بالمثل فإن البروبين من الزيت المزال منه الأسفلت يتم كذلك إزالته. تلك يتم تكثيفها وإعادة تدويرها.

معايير عملية إزالة الأسفلت بالبروبين كالاتى :

برج إزالة الأسفلت :

درجة حرارة القاع = 40-55 م°

درجة حرارة القمة = 65-85 م°

الضغط = 37.5 كجرام/سم²

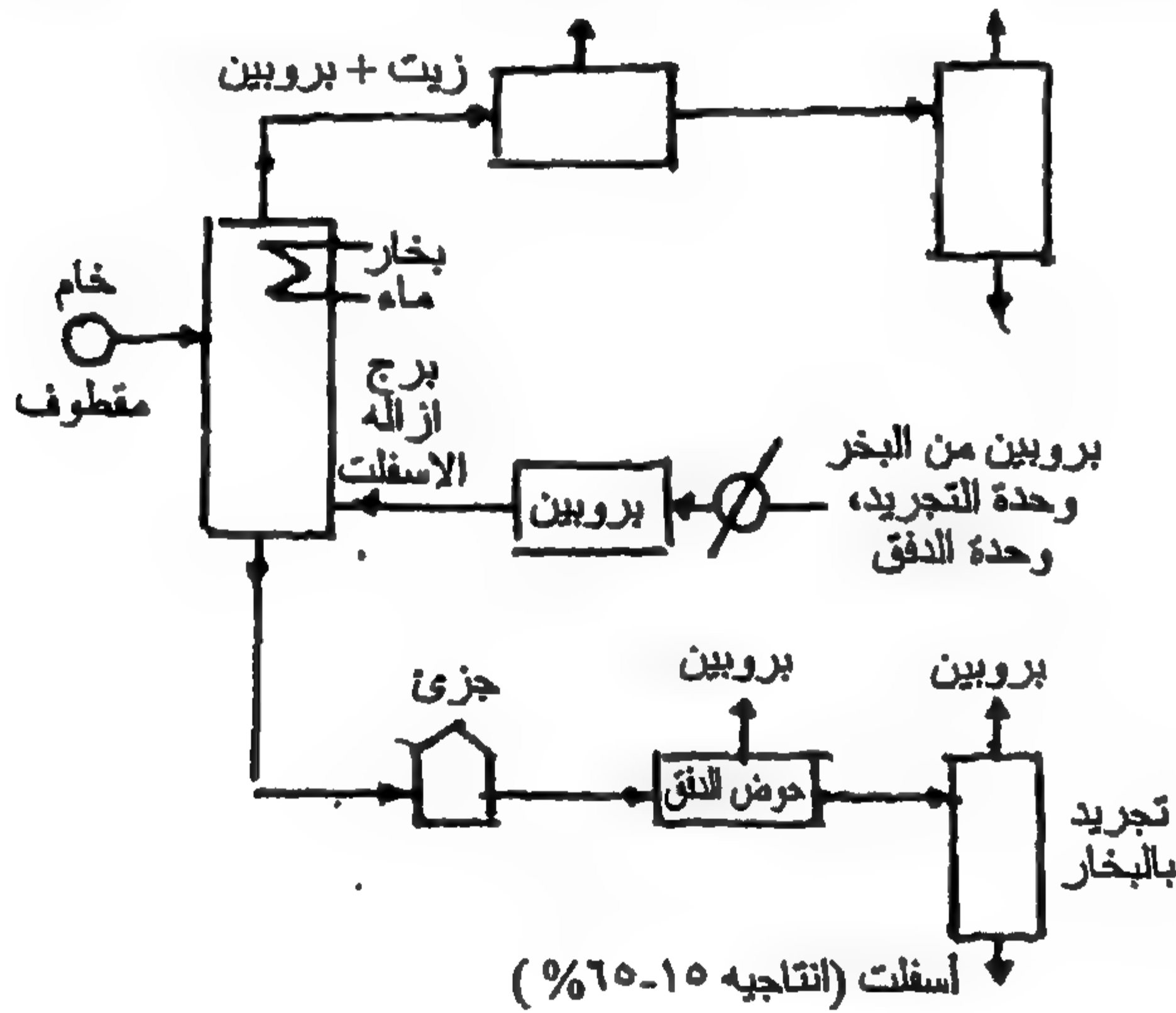
الارتفاع = 12 متر.

عدد الصواني المثقبة = 16.

نسبة البروبين إلى الزيت هي 4-12 (بالحجم) ونقطة الليونة للأسفلت هي حوالي 60 م. عند درجة الحرارة العالية لقمة برج إزالة الأسفلت (حوالي 90 م)، فإن شحنة التزليق الثقيلة يتم التخلص منها مع الأسفلت عند القاع. يتم عندئذ تغذية النهايات السفلى (Bottoms) إلى البرج الثانى الذى يعمل عند الظروف العادية لفصل شحنة زيت التزليق الثقيلة من الأسفلت. وهذا يسمى تجزئة البروبين لأن مثل هذه العملية تفضل زيت التزليق الكامن إلى جزئين.

الأسفلت الذى يتم استعادته يتم تنقيته بعد ذلك بنفخ الهواء فى وجود عامل وسيط مثل كلوريد الحديدك، وخامس أكسيد الفوسفور بما يرفع من درجة ليونته.

مخطط لعملية إزالة الأسفلت بالبروبين موضح فى الشكل رقم (63)



الشكل رقم (63) عملية إزالة الأسفلت بالبروبين

إزالة المواد الأروماتية من الكيروسين:

Dearomatisation of kerosene (Edeleanu process)

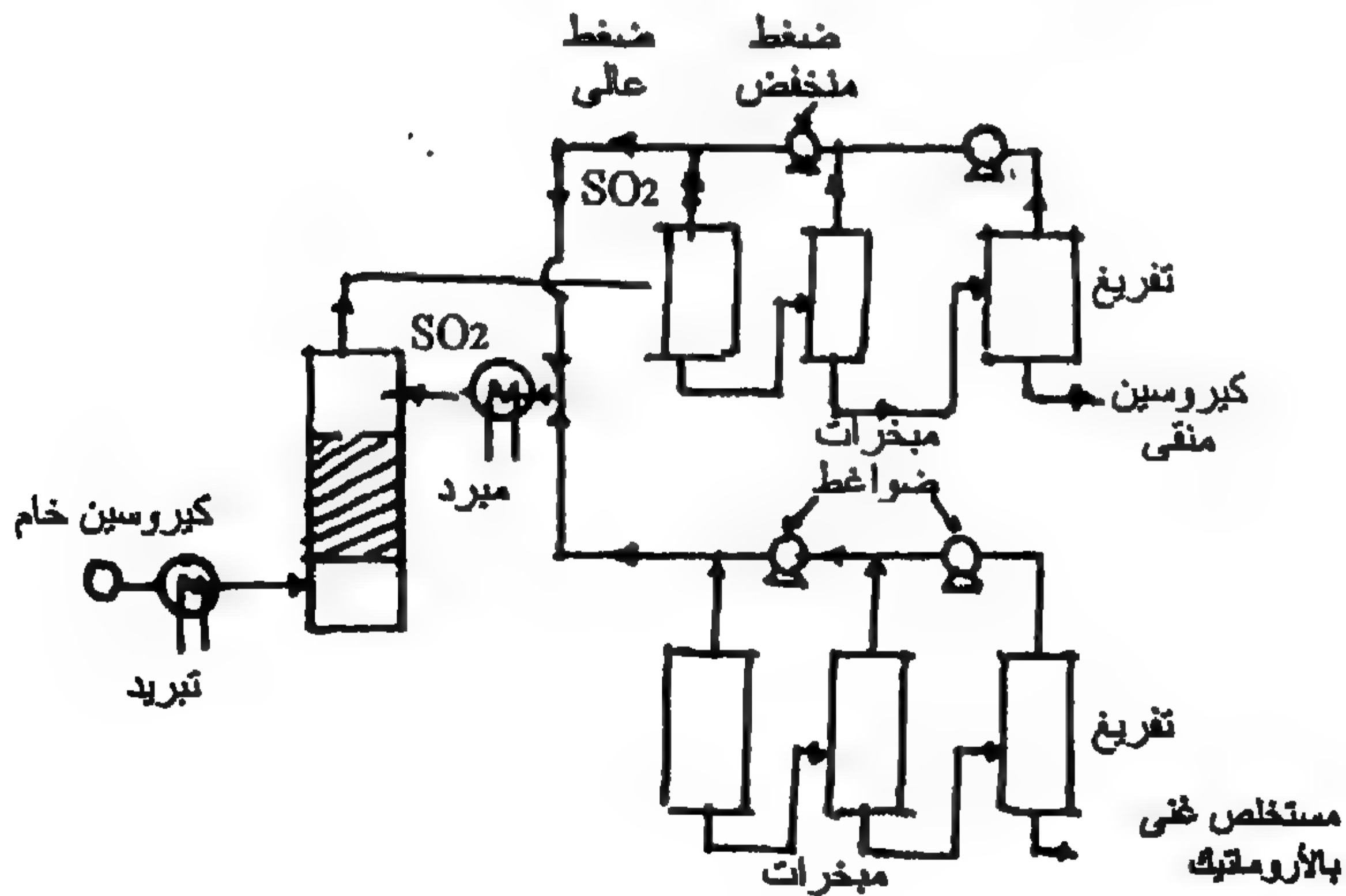
إزالة المركبات الأروماتية من الكيروسين يكون بسبب كون الكيروسين منتجاً للدخان (أى خفض درجة دخان الكيروسين). لذلك فإن المواد الأروماتية تزال من الكيروسين بواسطة الاستخلاص بمذيب سائل ثانى أكسيد الكبريت فى عملية تسمى عملية (Edeleanu). عند درجة حرارة غليان ثانى أكسيد الكبريت السائل (-10 م) فإنه يذيب المواد الأروماتية تماماً، المواد الغير مشبعة، للكحولات الكبريتية، وكثير من

مركبات الكبريت الأخرى ولكن تظل البارفينات والنفثينز (Paraffins, Naphthenes) غير مذابة فيه. سلبية هذا المذيب (سائل ثنائي أكسيد الكبريت) هو أنه لا يمكن تحمل الرطوبة في النظام حيث يصبح المذيب شديد العدوانية.

في هذه العملية لتنقية الكيروسين، لتحسين نقطة دخانة، يتم تجفيف الكيروسين الخام، وتبريده ثم شحنه في برج الحشو للاستخلاص عند القاع. المذيب المعاد تدويره (سائل SO_2) يتم تبريده وتغذيته عند القمع. كلاً من الناتج المنقى (Reffinate) العلوي وتدفقات المستخلص عند القاع يتم تغذيتهما إلى مبخرات ثلاثية التأثير (Triple effect evaporators) لاستكمال استعادة ثاني أكسيد الكبريت. المرحلة الأولى في كل من كلا المبخرين تعمل عند ضغط مرتفع (6 جوى) والتي تكون كافية لتكثيف بخار المذيب بدون ضغط. المرحلتان الأخريتان تعملان عند ضغوط منخفضة (25 ملليمتر زئبق في المرحلة الأخيرة) وتحتاج ضغط لتسييل أبخرة المذيب. يوجد برج تخفيف صغير (في مسار SO_2 للإزالة المستمرة لبخار الماء) المصنوع من مادة مقاومة للتآكل.

باستخدام مذيب لتغذية نسبة 100 ودرجة حرارة الاستخلاص (-18 م) مع التغذية (كيروسين) ذو 14% محتوى من الأروماتيك، من الممكن الحصول على منتج (جازولين منقى) به 2% فقط من الأروماتيك والاستخلاص يحتوى على 82% أروماتيك. الفقد في المذيب هو حوالى 0.4 كجرام لكل ألف لتر من الشحنة.

مخطط لطريقة (Edeleanu) موضح في الشكل 64.



شكل رقم (64) إزالة المواد الأروماتية من الكيروسين

الفصل العشرين كيمياء الوقود الحفري

يمكن استخدام الاستخلاص بثاني أكسيد الكبريت لاستعادة المواد الأروماتية من زيت الغاز السولار، والديزل والنافثا.

مواصفات الكيروسين موضحة في الجدول التالي (20/2)

الخواص	النوع الممتاز	النوع المتدنى
الحموضة، غير عضوية	لا شئ	لا شئ
نوعية الاحتراق	20	-
أ- قيمة التفحم ملجرام/كجرام من الزيت المستهلك (أقصى قيمة)	ليس أعمق من الرماد	-
ب- تآلق بترولي على زجاج المخنة	-	5.0
اللون (ASTM) ليس أعمق من	21	-
اللون (مقياس اللزوجة) أدنى	ليس أسوأ من رقم 1	ليس أسوأ من رقم 2
تآكل شريط النحاس لمدة 3 ساعات عند 30°م	20	-
التقطير:	-	60
أ- الاستعادة % عند أقل من 200°م، الدقيقة	300	-
ب- الاستعادة % عند أقل من 300°م، الدقيقة	35	35
ج- نقطة الغليان النهائية °م، أقصى	20	12
نقطة الاشتعال °م أقصى	0.25	0.3
نقطة الدخان، أدنى، مم		
الكبريت، إجمالي النسبة بالوزن أقصى		

عمليات الاستخلاص بالمذيبات الأخرى:

Other solvent extraction processes

الاختلاف في الإذابة في المذيبات المناسبة هو أساس استنباه (Resolving) الشحنة إلى منتجين أو أكثر أو تنقية المنتج من الملوثات الضارة.

يستخدم استخلاص المذيب في وحدات التكرير الحديثة بهدف:

أ- تحسين نوعية زيوت التشحيم والتزليق بإزالة المواد الأروماتية ومركبات الكبريت.

ب- تفصل الخام المقطوف (المزال منه المواد الخفيفة) والمتخلفات (Residuum) إلى زيوت التزليق والأسفلت (إزالة الأسفلت).

ج- تحسين الكيروسين، وقود الديزل وزيوت التسخين بإزالة المواد الأروماتية والأوليفينات ومركبات الكبريت.

د- تحسين شحنة التغذية للتكسير بإزالة الاسفلت والمواد الأخرى المنتجة للكوك (أي إزالة الكربنة).

هـ- فصل الزيوت الحاملة للمواد الشمعية إلى المادة الشمعية والزيوت الخالي من المواد الشمعية (إزالة المواد الشمعية).

و- استعادة البنزين، التولوين، الإكزايلين من النافثا المناسبة.

ز- فصل الأيزوبيوتين من تدفقات Butane - Butene، الخ.

عملية لتحسين نوعية زيوت التزليق، تستخدم عمليات استخلاص بالمذيبات أخرى مثل استخلاص الفيرفورال (Furfural)، استخلاص الفينول، عملية الاستخلاص باستخدام طريقة (Duo-sol).

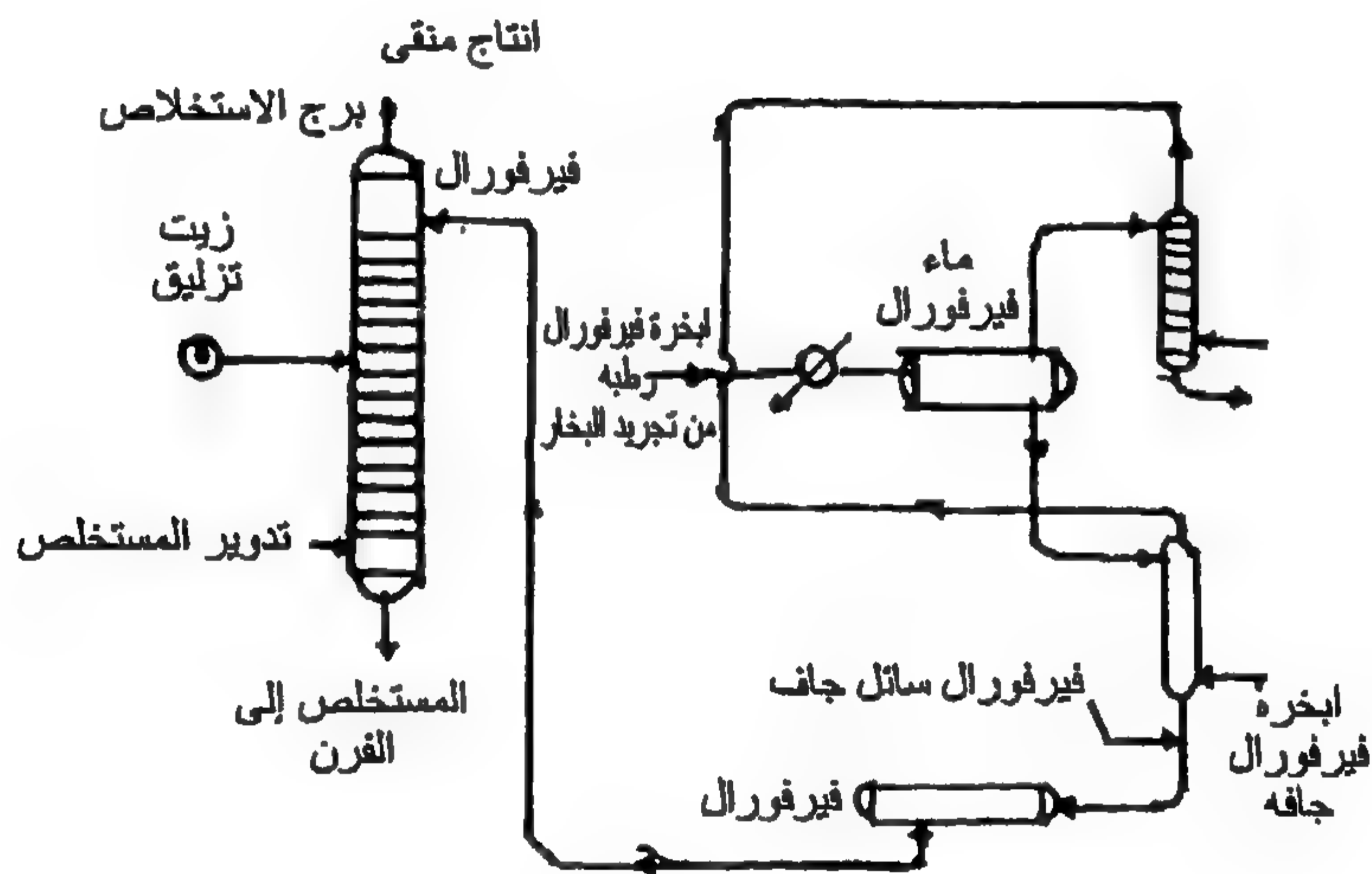
تستخدم المواد عديدة الحلقات (Poly cyclic) غير مناسبة في زيوت التزليق بسبب انخفاض مؤشر لزوجتها. الزيت الغني المواد النفثينية (Naphthenes) غير مناسب لإنتاج زيوت المحرك. المواد الأروماتية عديدة الحلقات يمكن إزالتها بالاستخلاص بمادة Fur foral، الفينول وعمليات Duo-sol.

الاستخلاص بالفيرفورال : Fur fural Extraction

زاد استخدام الاستخلاص بالفيرفورال في تحسين زيوت التزليق. المواد الأروماتية عالية الإذابة فيه. الرطوبة المنخفضة في النظام لا تمثل أى مشكلة وفي الواقع فإن كمية صغيرة منها يتم تركها عن قصد في المذيب لزيادة قدرته التفضيلية (Setectivity). هذا بالإضافة إلى أنه رخيص نسبياً وغير سام. الرمز الكيماوى للفيرفورال $[2-C_4H_3O-CHO]$ في عملية الاستخلاص بالفيرفورال، يتم شحن شحنة الغذاء (زيت التزليق) إلى وسط برج الاستخلاص ويمر إلى أعلا في اتجاه معاكس إلى المذيب (الفيرفورال) الذى يتم إدخاله عند القمة. المذيب يستخلص الفيرفورال (حوالى 90% فير فورال) يتم تسخينه في فرن ودفعه وميضياً (Flashed) لدفع أبخرة الفيرفورال والآثار الأخيرة بالتجريد بالبخار. التدفق المنقى يحتوى كذلك 10% فير فورال الذى تتم استعادته بواسطة الومضات (Flashing off). يتم إعادة تدويرها بعد التكثيف.

الفيرفورال مذيب مستقر غير سام، رخيص نسبياً، متاح، وهو إنتقائى عند درجات الحرارة المرتفعة أكثر من مذيبات أخرى. لذلك، فإن له ميزتان: السوائل أقل لزوجة عند درجات الحرارة المرتفعة والالتصاق للغذاء والمذيب يكون سهلاً. كذلك، الشحنات الشمعية يمكن تصنيعها بدون صعوبة. نظراً لأن تفضيلية الفيرفورال يتم إتلافها بالماء، فإن المذيب الذى يتم تدويره يجب إزالة المياه منه باستمرار.

عند تكثيف الفيرفورال من عملية التجريد بالبخار، ومجالين السائل الناتجين - أحدهما أساساً الفيرفورال، الآخر أساساً الماء يتم وضعهما في برميل ترسيب. فإن طبقة الفيرفورال التي تتفصل يتم تجريدها من الماء بواسطة الالتصاق بالتيار المعاكس في برج مع أبخرة الفيرفورال الجافة. الفيرفورال الرطب الذي يتم سحبه من أعلا يتم تكثيفه وعودته برميل الترسيب. طبقة المياه من البرميل تجريدها من الفيرفورال الذي تحتويه وذلك بالالتصاق مع البخار عن طريق التدفق المعاكس للتيار. كذلك فإن الفيرفورال الرطب الذي تم سحبه من أعلا هذا البرج يتم كذلك تكثيفه وعودته إلى برميل التكثيف. لذلك فإنه يتم فصل مكثفات الفيرفورال الماء إلى الفيرفورال الجاف والفيرفورال الخالي من الماء. يتم تدوير الفيرفورال الجاف إلى برج الاستخلاص والتخلص من الماء. مخطط لعملية الاستخلاص بالفيرفورال موضح في الشكل رقم (65).



شكل رقم (65) عملية الاستخلاص بالفيرفورال

الأبراج الحديثة للاستخلاص بالفيرفورال تحتوى حوالى 10-15 متر من حلقات راسنج (Rasching rings)، مع معدة إعادة توزيع عند حوالى 1.5 فاصل. معدلات الشحن تتراوح من 1.5 إلى 7.5 متر مكعب من الزيت في كل ساعة على المتر المربع من مقطع البرج. درجة حرارة الهيدروكاربون الداخل تتراوح من 45 إلى 105°م ودرجة حرارة المذيب الداخل من 95 إلى 145°م. درجة الحرارة التقليدية عند القمة لوحدة الاستخلاص (Extractor) تتراوح بين 110°م، 145°م ودرجة حرارة القاع هي

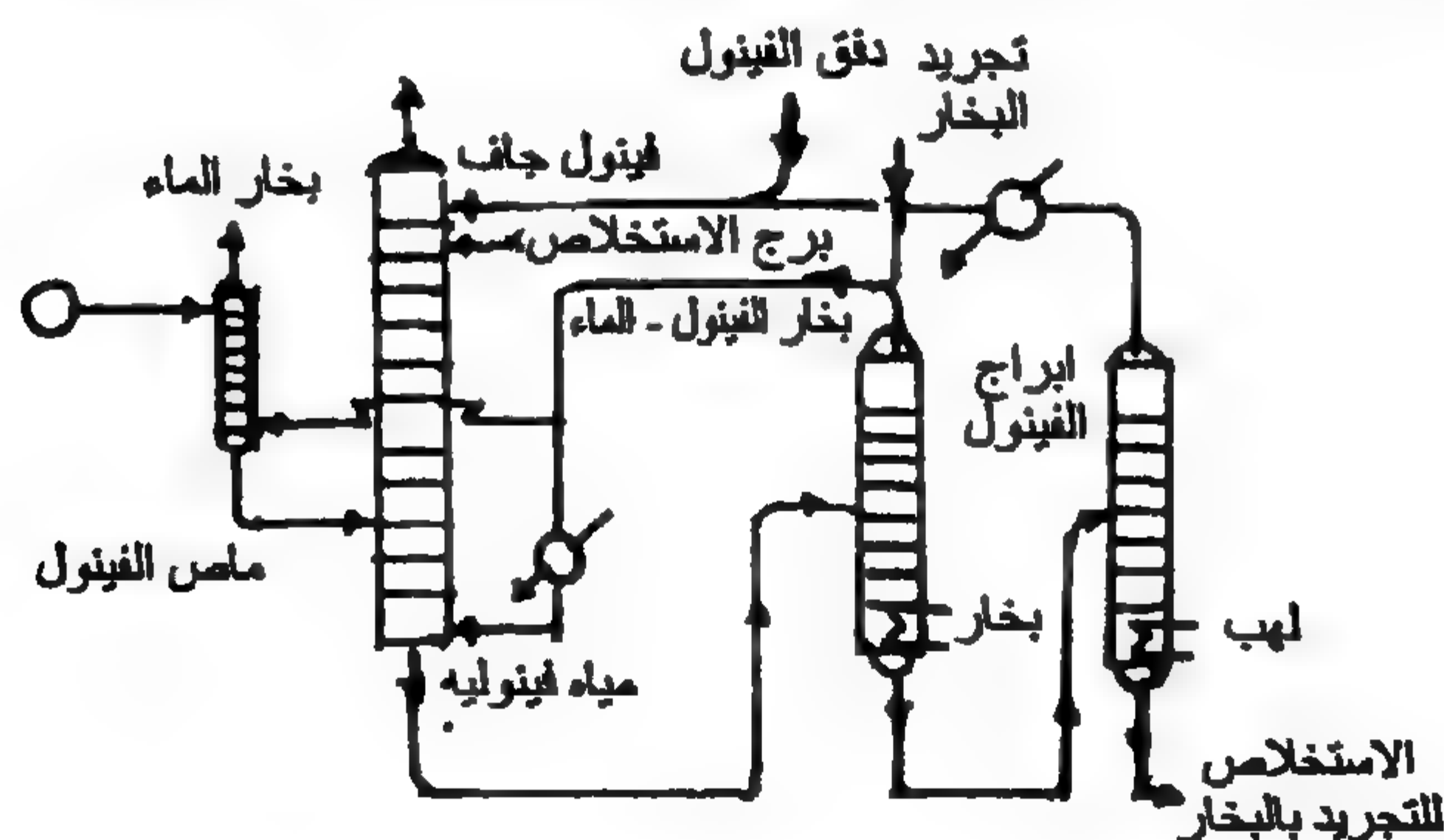
من 0.5 إلى 25 م أقل. يتم تدوير من 2 إلى 5 أضعاف الحجم للمذيب لكل حجم من شحنة الزيت. الفيرفورال له فقد حوالي 0.3% من الكمية التي يتم تدويرها.

عملية الاستخلاص بالفينول: Phenol Extraction

ولكن بالنسبة لحقيقة أن الفينول سام ويتجمد عند درجة الحرارة العادية، إلا أن خواص إذابته تشبه للفيرفيورال. كما أن استعادة المذيب أسهل وأرخص. وهو يستعمل كثيراً في تحسين زيوت التزليق.

في عملية استخلاص الفينول، يتم أولاً التصاق شحنة الغذاء (زيت التزليق) مع البخار العادم (أساساً بخار الماء) لاستعادة الفينول ثم الشحن نحو الجزء السفلي لبرج الاستخلاص المرتد (Refluxed Extraction) حيث يرتفع من خلاله في عكس إتجاه الفينول المذيب. يتم الارتداد (Reflux) بإدخال الماء عند قاع البرج. تتم تجزئة المستخلص الغني لطرد محتواه من الماء، بخار الماء الفينول المسحوب من أعلا يرسل إلى وحدة امتصاص الفينول. يتم استعادة الفينول من مجالات المستخلص والمنقى (Extract and Raffinate) بالتسخين ثم الدفع. الوميضي (Flashing) ثم التدوير نحو برج الاستخلاص. الفينول المتبقى يتم تجريده من كلا التدفقين بواسطة البخار في أبراج التفريغ. نظام استخلاص الفينول يعمل عند درجة حرارة أقل نسبياً مقارنة باستخلاص الفيرفورال.

مخطط لعملية الاستخلاص بالفينول موضح في الشكل رقم (66)



شكل رقم (66) عملية استخلاص من الفينول

بالنسبة لشحنات غذاء معينة يستخدم الفينول المائي (> 12% ماء) لتمكين الفصل للمجالين.

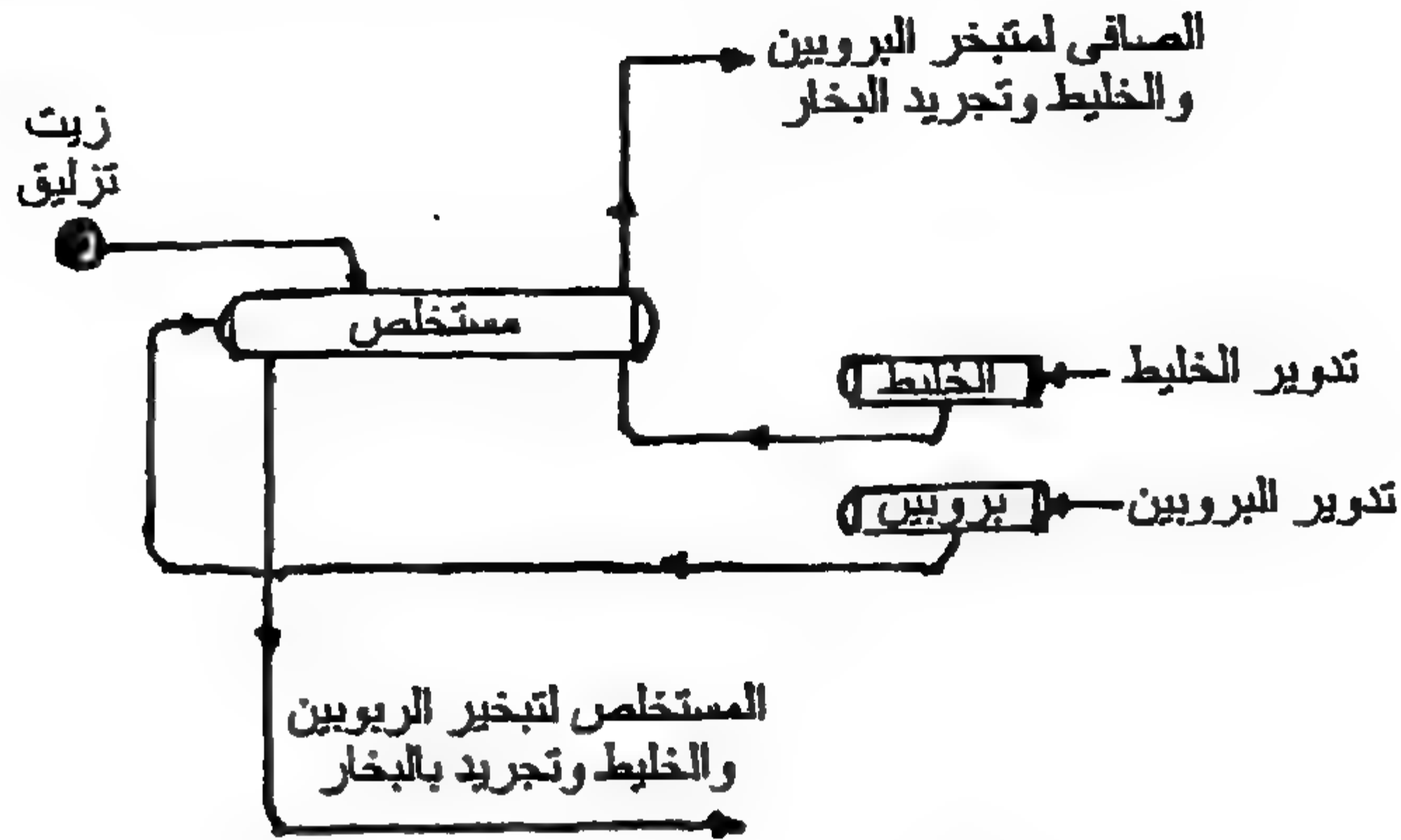
معظم أبراج استخلاص الفينول تحتوى على 14 إلى 20 صانية مثقبة، وشحنة الزيت تتراوح ما بين حوالى 1.5 إلى حوالى 4.5 متر مكعب فى الساعة على المتر المربع من مقطع البرج. درجة حرارة قمة البرج تتراوح ما بين 70 م، 125 م، درجة حرارة القاع هى حتى 25 م أقل. كمية المذيب التى يتم تدويرها تتراوح من 1.4 إلى 8 ضعف شحنة الزيت. الفقد فى الفينول هو 0.02 إلى 0.03% من الكمية التى تم تدويرها.

عملية الاستخلاص بالمذيب المزدوج : (Duo - Sol Extraction)

خليط من البروبين مع خليط الفينول - الكريزول يسمى (Selecto) يستخدم كمذيب فى عملية الاستخلاص بالمذيب المزدوج لتحسين زيوت التزليق. سيليكو (خليط الفينول والكريزول) يذيب الأسفلت، المواد الأروماتية عديدة الحلقات Naphthenic (Polysyclic) Hydrocarbons الأجسام الملوثة، بينما يذيب آخر (البروبين السائل) يذيب الهيدروكربونات البارافينية ويرسب الأسفلت. لذلك فإن عملية المذيب المزدوج (Duo-sol) لها وظيفتان. هما إزالة الأسفلت بالإضافة للهيدروكربونات الغير مرغوبة التى تزال فى عمليات استخلاص أخرى.

معدة الاستخلاص تتكون من 7-9 مراحل خلط - ترسيب تعمل على التوالى. يتم شحن البروبين إلى أحد نهاية المرحلة، خليط من الفينول والكريزول إلى الأخرى. كلا المذيبان يمر خلال المستخلص (Extractor) فى اتجاه معاكس. يتم شحن شحنة الغذاء (زيت التزليق) إلى مرحلة متوسطة يتم توزيع نفسها ما بين كلا المذيبين. المنقى الغنى بتدفق البروبين يمر فى عكس اتجاه لتدفق الفينول - الكريزول الداخل، والذى ينقى الناتج المنقى بالتصفية (Raffinate) باستخلاص المتبقى من الأسفلت والمركبات عديدة الحلقات. المستخلص الغنى بالفينول كريزول يمر فى اتجاه معاكس نحو تدفق البروبين الداخل الذى يجرى نوع المادة المنقاة من المستخلص وبذا يحسن الاستعادة. يتم تجريد كلا من المنقى والمستخلص من محتوئهما من البروبين والفينول-كريزول بعدة مراحل من التبخير والتجريد بالبخر.

عملية المذيب المزدوج تعمل عند 15-65 م. درجة الحرارة العليا تكون محدودة بضغط البخار للبروبين ودرجة الحرارة الصغرى بتبلر الشمع أو الفينول. نسبة المذيب إلى الزيت هى حوالى 4. خليط البروبين الفينول-كريزول يفقد من 0.2 إلى 0.03 على التوالى للتدوير. المحتوى من الماء لخليط الفينول-الكريزول يتم تعليقه عند أقل من 0.15% مخطط لوحدة المذيب المزدوج موضح فى الشكل رقم 67.



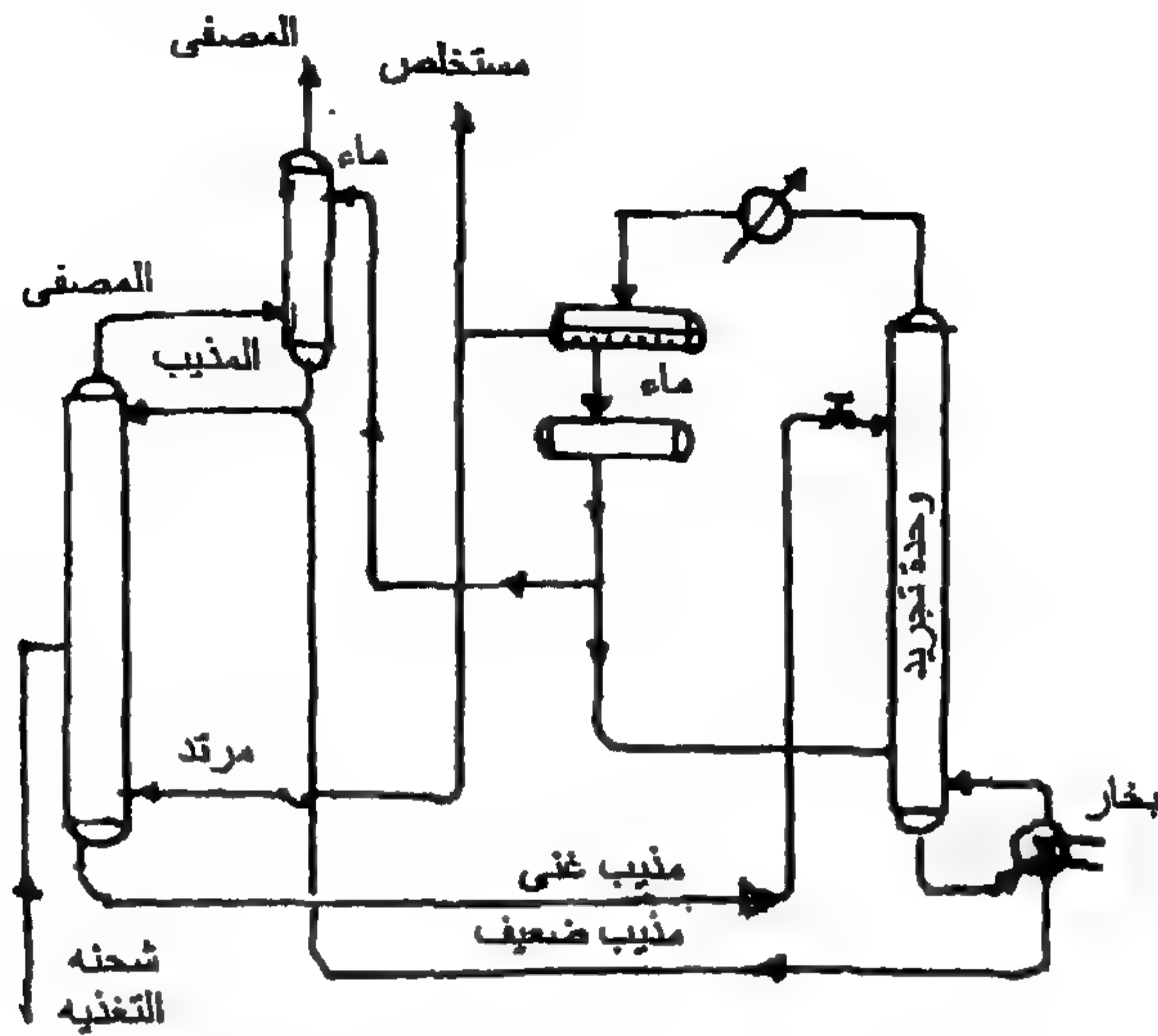
شكل رقم (67) عملية الاستخلاص DuoSol

عملية استخلاص يودكس (جليكول) Udex (Glycol Extraction process)

في هذه العملية يستخدم محلول مائي (10% ماء) لمركب (Diethylene glycol) لاستخلاص المواد الأروماتية الخفيفة (مثل، البنزين، التولوين، والإكرزايلين) من المنتج المحسن بالعامل الوسيط (Catalyst reformat) أو نافثا التكسير (Cracked Naphtha) بعملية يودكس. يستخدم المنتج كنوع جازولين عالي الجودة أو لتصنيعه لاحقاً لاستعادة المواد الأروماتية النقية.

في عملية يودكس، يتم إدخال شحنة التغذية إلى مستخلص مرتد أي (Refluxed Extractor). المذيب الغني يمر نحو تجريد المذيب الذي منه يتم الاستخلاص من القمة بمساعدة البخار وجزء من الاسترجاع يتم ارتداده نحو المستخلص (Extractor). المنقى من المستخلص يتم غسيله بالماء لاستعادة الجليكول المذاب. يتم جمع الغسول مع المذيب من قاع تجريد المذيب والتدفق المخلوط يتم تدويره نحو المستخلص.

نظراً لأن معظم المواد الأروماتية المنتجة من عملية يودكس تعمل كشحنة غذاء لصناعة البتروكيماويات، لذلك فإنه يجب أن تكون عالية النقاء. لهذا السبب، يتم استخدام نظام الاسترجاع. مخطط للعملية موضح في الشكل رقم (68).



شكل رقم (68) عملية الاستخلاص بالجليكول

شحنة التغذية هي عادة المنقى بالعامل الوسيط (Catalytic reformate)، كذلك فإن النافثا بالتكسير (Cracked Naphtha) يمكن أن تستخدم كذلك. المذيب الغني من المستخلص يمر إلى تجريد المذيب، الذي منه يتم أخذ الاستخلاص من أعلا بمساعدة البخار.

الفصل الحادي والعشرين

خواص المنتجات البترولية

Properties of Petroleum Products

21

الخواص الهامة للوقود السائل، البترول/ المنتجات البترولية التي تجعله مناسباً لاستخدامات معينة تختلف من حالة إلى أخرى. لا يوجد اختبار واحد أو خاصية من تقييمهم.

بعض الخواص الهامة سيتم مناقشتها هي:

1- الجاذبية النوعية (Specific gravity)

الجاذبية النوعية تعين أقصى قوة لوحدة الوزن/ الحجم. الهيدروكربونات ذات الجاذبية النوعية المنخفضة (البارافينات) لها أقصى طاقة حرارية لوحدة الحجم الهيدروكربونات ذات الجاذبية النوعية العالية (الأروماتيك) لها أقصى طاقة حرارية لوحدة الوزن. ولكن، القيمة الحرارية العالية للبارافينات العادية لا يمكن استخدامها كلية بسبب انخفاض معدل التخليط لها. المواد الأروماتية تنتج رواسب كربونية أكثر مقارنة بالبارافينات. تلك الاعتبارات معاً تجيز استخدام الأيزو بارافينز (Iso-Paraffins) لجازولين الطائرات. كلما كان خام الزيت خفيفاً (ارتفاع APT) كلما زاد المحتوى من المكونات الخفيفة مثل الجازولين والكيروسين.

يستخدم جهاز الهيدروميتر (Hydrometer) لتعيين الجاذبية النوعية حتى 0.001. بالنسبة للقيم الأعلى، تستخدم قنينة الجاذبية النوعية (Specific gravity bottle). بالنسبة للكتلة شبه الصلبة مثل القار، تستخدم طريقة غير مباشرة. يتم خلط القار مع حجم مساو من الكيروسين لعمل محلول كثيف. يتم تعيين الجاذبية النوعية للقار بالآتي:

$$P_T = 2P_M - P_K$$

حيث :

$$P_T = \text{الجاذبية النوعية للقار.}$$

$$P_M = \text{الجاذبية النوعية لخليط القار والكيروسين.}$$

$$P_K = \text{الجاذبية النوعية للكيروسين}$$

جاذبية معهد البترول الأمريكي (API) والجاذبية بمقياس البومية (Baume) تعطى مثل (للسوائل الأخف من الماء).

$$Be = \frac{140}{P} - 130$$

$$API = \frac{141.5}{P} - 131.5$$

الجاذبية النوعية يمكن استخدامها لتعيين القيمة الحرارية الكلية (Gross calorific value) للمنتجات البترولية باستخدام المعادلة التالية لمعهد المناجم الأمريكي.

$$G.C.V. = 12400 - 2100P^2$$

حيث :

P = الجاذبية النوعية للزيت عند 15.5°م.

مثال الجاذبية النوعية لزيوت البترول الخام ومنتجاته هو كالاتي:

الخام = 0.78 - 0.96

الجازولين = 0.7 - 0.76

الديزل = 0.82 - 0.86

زيت التزليق = 0.9 >

الخام المخطوف (المزال منه المواد المتطايرة) = 0.92 - 0.96

الجاذبية النوعية العالية تعنى زيادة نسبة الكربون إلى الهيدروجين - لذلك فإن الزيوت الثقيلة لها أدنى قيمة حرارية كلية على أساس الوزن ولكن أعلا قيمة حرارية كلية على أساس الحجم.

المواد الأروماتية لها أعلا جاذبية نوعية مقارنة بالبارافينات. لذلك، فإن معرفة الجاذبية النوعية تمكن من استنتاج نوعية المنتج.

الزيادة فى الجاذبية النوعية تعنى قلة المحتوى من البارافينات. الزيادة فى الجاذبية النوعية تزيد من كمية الحرارة لوحدة الحجم.

الوزن الجزيئى: (Molecular weight)

الوزن الجزيئى يتم تعيينه بواسطة:

$$\text{الوزن الجزيئى} : \frac{Px44.29}{P-1.03}$$

حيث :

$$P = \text{الجاذبية النوعية عند } 15.5^\circ \text{م} = 0.92 >$$

وكذلك يمكن تعيينه بمعادلة (Eigenson) وهي

$$CT^2 + bT + a = M \text{ الوزن الجزيئي}$$

حيث $T =$ متوسط نقطة الغليان الجزيئية.

$a, b, c =$ ثابت يتوقف على معالم الخصائص K الذي يساوى

$$K = \frac{T^{\frac{1}{3}}}{S} \text{ حيث}$$

$S =$ الجاذبية النوعية

$T =$ متوسط نقطة الغليان الجزيئية ($^{\circ}R$).

الأوزان الجزيئية للخام وبعض من منتجاته هي كالتالي:

الخام = 230 - 250 الجازولين = 100 - 130

البيتومين = 400 - 600 الديزل = 200 - 280

ضغط البخار : (Vapour pressure)

مع انخفاض الضغط الجوى عند الارتفاعات العالية فإن الأبخرة تتطلق من الوقود السائل مسببة إعاقة بخارية لمجرى السائل (vapour locking) وصعوبة فى تحضير محركات الإشعال بالشرر (Spark ignition).

إذا كان ضغط البخار للوقود منخفض جداً، فإنه يصبح من الصعوبة بدأ تحضير المحرك وتخفيف زيت التزليق.

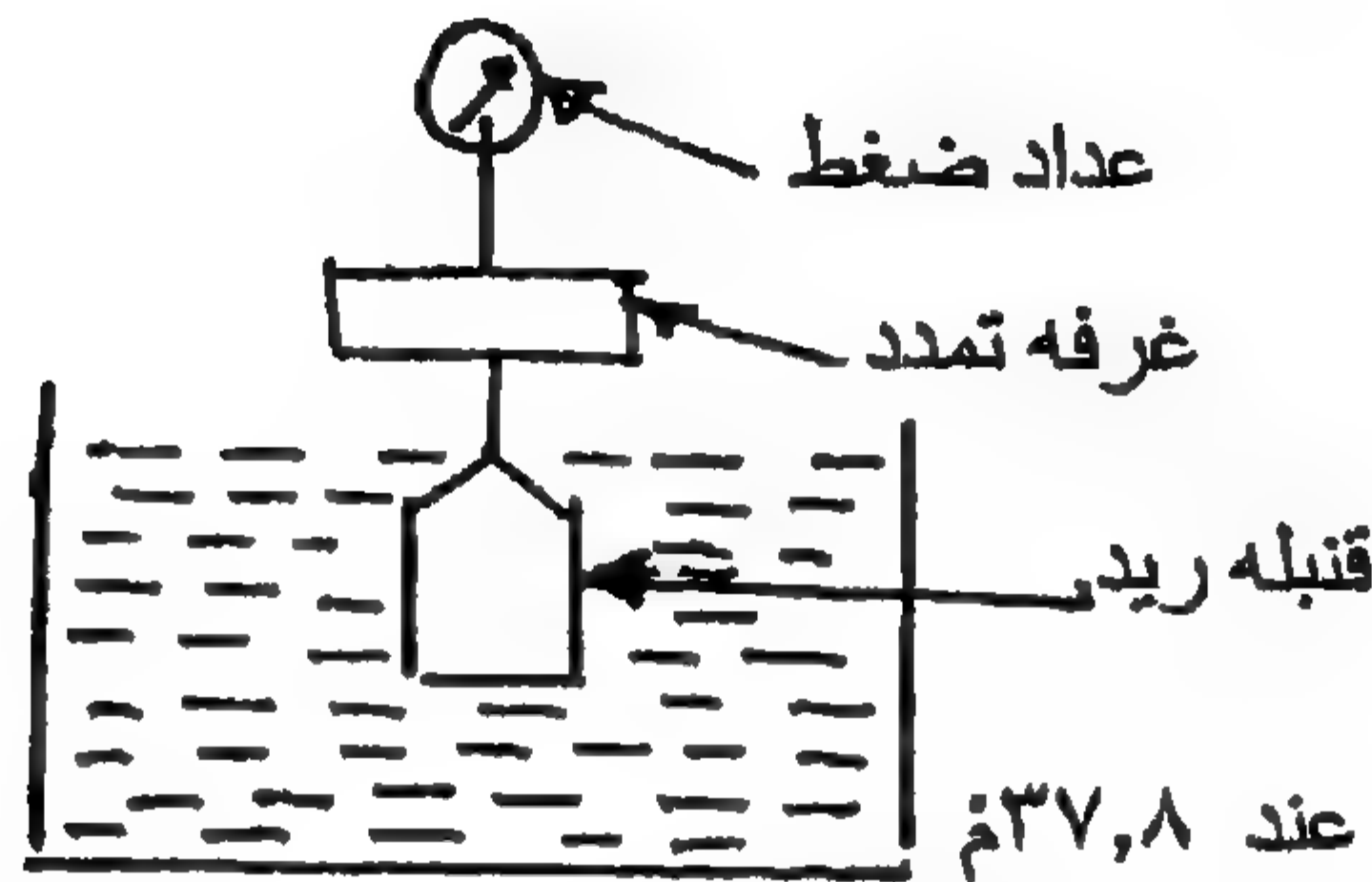
إذا كان ضغط البخار مرتفعاً، فإنه تحدث أبخرة فى خزان الوقود وفى خطوط المواسير مسببة صعوبة فى الضخ والقياس.

إذا كان ضغط البخار مرتفعاً فإن ذلك يعنى أن نقطة الوميض (أى درجة اشتعال البخار المنطلق Flash point) تكون منخفضة بما ينتج عنه خطورة الحريق والانفجار. بجانب فإن فقد التنفيس يكون مرتفعاً.

المزلاقات ذات ضغط بخار مرتفع يتم فقدانها سريعاً وخاصة فى حالة الطبقة الرقيقة للمزلق.

تعيين ضغط البخار للوقود السائل :

يتم ذلك بطريقة (Reid vapour pressure) بالرطل/ البوصة المربعة أو بالمليمتر زئبق عند 37.8°م. يتكون الجهاز من قنبلة Reid (Reid bomb) أى أسطوانة معدنية مكونة من غرفة تمدد علوية وغرفة سائل سفلية ومزودة بعداد قياس الضغط أو بقياس الضغط بالزئبق. شكل 69.



شكل رقم (69) قنبلة ريد

الزيت السائل يتم تبريده وامتلاء الغرفة السفلى. درجة حرارة الهواء فى الغرفة العليا يتم تسجيلها والغرفتان متصلتان معاً بطريقة أحكام للغاز. يتم غمر القنبلة عمودياً فى حمام ماء عند (37.8°م) 100 درجة فهرنهايت وتكرار رجها لحين الحصول على ثبات قراءة الضغط. يتم تصحيح ذلك للضغط الأولى ودرجة الحرارة للهواء للحصول على ضغط البخار (Reid).

اللزوجة : (Viscosity)

اللزوجة خاصية هامة للآتى :

- اللزوجة العالية للوقود تجعل عملية ترزيه غير جيدة بما يسبب فقد فى الوقود.
- الزيت عالى اللزوجة يلزم تسخينه المسبق لخفض اللزوجة لخفض الهبوط فى الضغط عند الضخ إلى مختلف وحدات التكرير من حقن الزيت.
- زيت التزليق عالى اللزوجة يقلل من سيولته بالإضافة إلى إحداثه احتكاك غير مطلوب.
- فى حالة المزلاقات، فهى تحدد حمل الاحتكاك، توليد الحرارة، ومعدل الانسياب تحت ظروف معينة من الأحمال، السرعة والتصميم.

• وهى تؤثر على كمية الوقود التى يمكن سحبها خلال الفتيل إلى اللهب بواسطة الانجذاب بالخاصية الشعرية (Capillary Attraction).

اللزوجة يتم تعيينها بواسطة ثلاث طرق لأجهزة قياس اللزوجة التجارية.

جهاز (Redwood viscometer) المستخدم فى دول الكومنويلث، جهاز (Sayboit viscometer) المستخدم فى الولايات المتحدة، جهاز (Engler viscometer) المستخدم فى أوروبا.

فى حالة أجهزة قياس اللزوجة (Viscometers). يتم السماح بحجم محدد من السائل عند درجة حرارة ثابتة للتدفق خلال أنبوبة شعرية قياسية مع التسجيل زمن التدفق. النتيجة هى أحياناً يعبر عنها بالزمن اللازم للزيت للتدفق خلال جهاز معين مثل: لزوجة = 100 ثانية (Redwood) عند 20°م. اللزوجة الحركية (Kinematic viscosity) المقاسة بهذه الطريقة يعبر عنها إما بواسطة (Stokes) وهى وحدة اللزوجة الحركية أو بالسنتى ستوك (centistokes).

تعين اللزوجة الحركية للوقود السائل بالآتى:

$$\eta = AT - \frac{B}{T}$$

حيث :

T = زمن تدفق كمية محددة من الزيت (عند درجة حرارة معينة) خلال جهاز قياس اللزوجة.

A, B = هما ثابت جهاز قياس اللزوجة ويعتمد على أبعاد الخاصية الشعرية للجهاز التى يتدفق الزيت خلالها.

جهاز قياس اللزوجة (Red wood) رقم (1)، T هو زمن التدفق لمقدار 50 سم³ من الزيت وقيم الثابت A, B لمختلف قيم T موضحة فى الجدول التالى (21/1).

قيمة T	قيمة B	قيمة A
43 - 100 ثانية	1.78	0.0026
< 100 ثانية	0.5	0.00247

مثال:

تم تسجيل الملاحظات الآتية مع عينة زيت باستخدام جهاز قياس اللزوجة ريدوود (Red wood) رقم (I).

حجم عينة الزيت التى جمعت = 50 سم³

درجة حرارة الزيت = 20°م

زمن تدفق 50 سم³ زيت = 600 ثانية

أحسب اللزوجة الحركية للزيت

الحل :

من الجدول السابق، قيم ثابت جهاز قياس اللزوجة المقابلة لزمن التدفق 600 ثانية (أى أكثر من 100 ثانية) هى:

$$0.00247 = A , \quad 0.5 = B$$

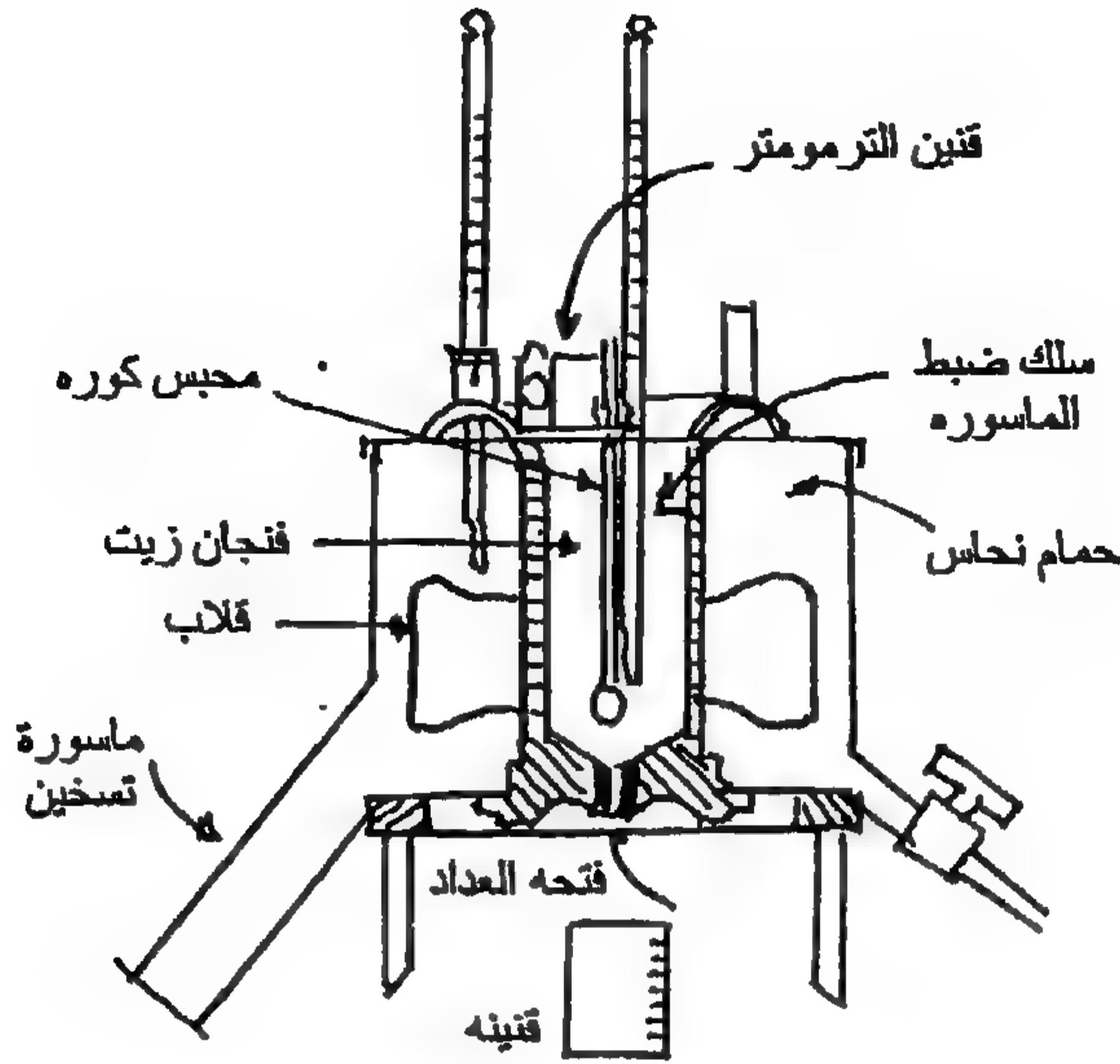
$$\text{لذلك، فإن اللزوجة الحركية للزيت } \eta = AT - \frac{T}{B}$$

$$= 600 \times 0.00247 - 600 \div 0.5 \text{ سنتى ستوك}$$

$$\text{أو } \eta = 1.842 - 0.0008 = 1.8412 \text{ سنتى ستوك}$$

جهاز قياس اللزوجة ريدوود (1) يستخدم للزيوت ذات اللزوجة المنخفضة بينما الجهاز رقم (2) يستخدم فى قياس لزوجة الزيت العالية (حيث مساحة تدفقه للزيت أكبر). قيمة الثوابت A, B تختلف لكل من الجهازين نظراً لأن قطر التدفق لهما مختلف. تلك القيم تكون متاحة مع أجهزة قياس اللزوجة. عدد الثوانى اللازم لتدفق كمية معينة من الزيت (عادة 50 سم³ عند درجة حرارة ثابتة) هو مقياس اللزوجة. الزيوت عالية اللزوجة تستغرق زمن أطول للتدفق.

الطرق المستخدمة عادة تقيس اللزوجة فى وحدات تحكمية (Arbitrary units). الزمن اللازم لحجم قياس من الزيت للتدفق خلال فتحة يتم قياسه وتعين اللزوجة طبقاً لعدد الثوانى عند درجة حرارة معينة طبقاً للقياس بالجهاز المعين. فى النظام الإنجليزى، الجهاز القياسى لقياس اللزوجة هو جهاز ريدوود الموضح فى الشكل رقم (70).



شكل رقم (70) قياس اللزوجة - جهاز ريدوود

وهو يتكون من فنجان معدني مع فتحة في القاع. الفتحة يمكن غلقها بواسطة كرة معدنية أو قضيب. الفنجان المعدني يمكن تسخينه وتقليب الزيت لضمان تجانس حالات درجة الحرارة. عند إزاحة الكرة، فإنه يتدفق تدفق رقيق من الزيت نحو القنينة الزجاجية المدرجة ويتم تسجيل الوقت اللازم لملء القنينة والذي يمثل لزوجة الزيت. يستخدم نوعين من جهاز قياس اللزوجة ريدوود. وهما:

رقم (1) يستخدم للزيوت قليلة اللزوجة ورقم (2) للزيوت عالية اللزوجة.

الوقت اللازم لتدفق حجم قياسي من الزيت من جهاز قياس اللزوجة ريدوود رقم (2) هو 10/1 من ذلك اللازم لحجم مساوي من نفس الزيت وعند نفس درجة الحرارة للتدفق من الجهاز ريدوود (2). اللزوجة المقاسة بواسطة جهاز ريدوود يتم تسجيلها في شكل "n ثوان ريدوود رقم (1) أو رقم (2) عند درجة حرارة معينة.

اللزوجة الحركية (المقدار بـ Centistokes / stokes) هي ذات علاقة باللزوجة الديناميكية المطلقة (المقدار بـ Centipoise / poise) كالآتي:

$$\eta = \frac{\mu}{p}$$

حيث :

P = كثافة الزيت بالجرام/سم³

μ = اللزوجة المطلقة للزيت، بواز (Poise) = جرام/سم. ثانية

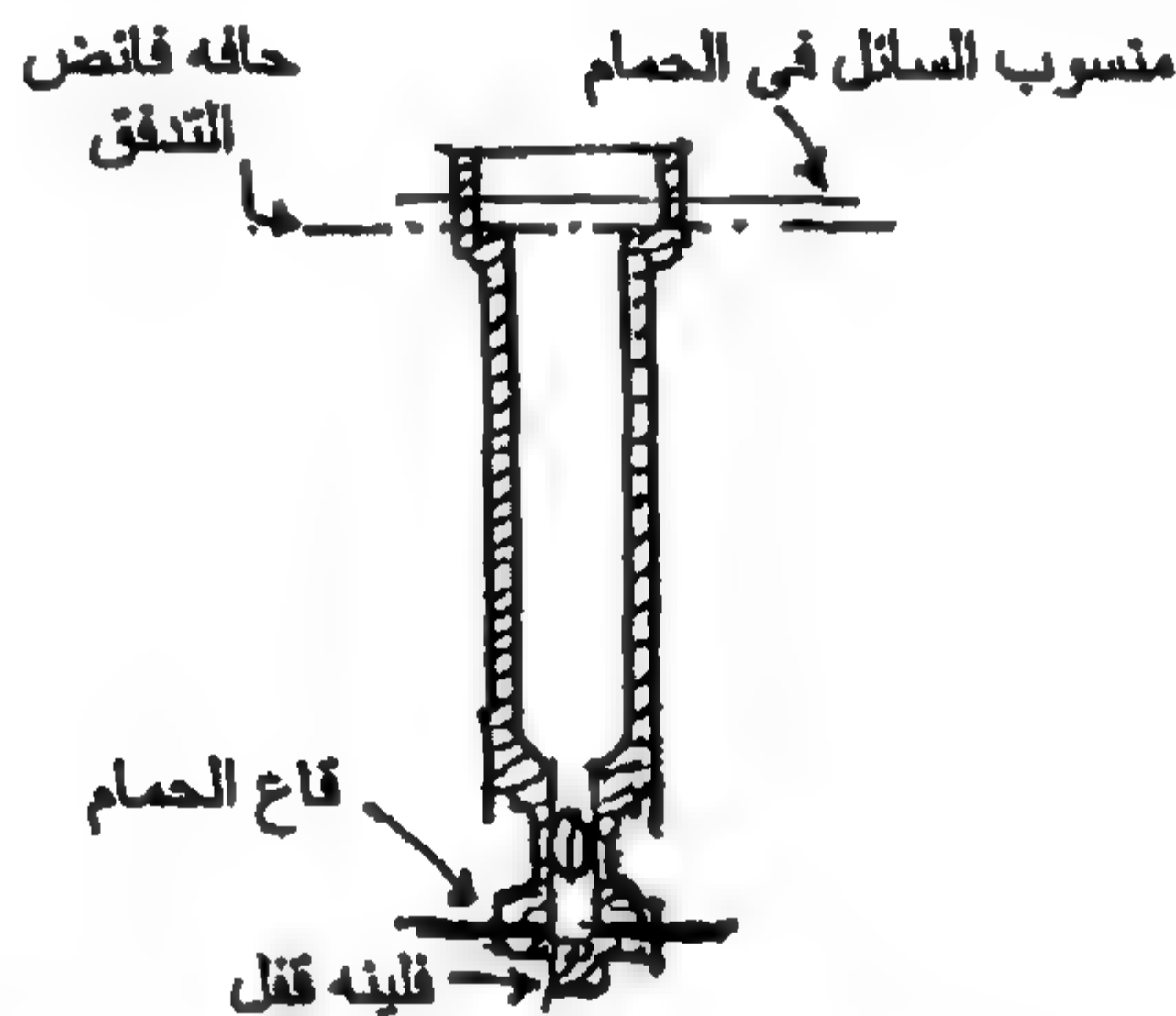
η = اللزوجة الحركية للزيت، Stoke

واحد يواز = 100 سنتى بواز

واحد ستوك = 100 سنتى ستوك.

مقياس سيبولت العالمى، سيبولت فورول (Furol) هما جهازان يستخدمان للزيت ذات اللزوجة المختلفة.

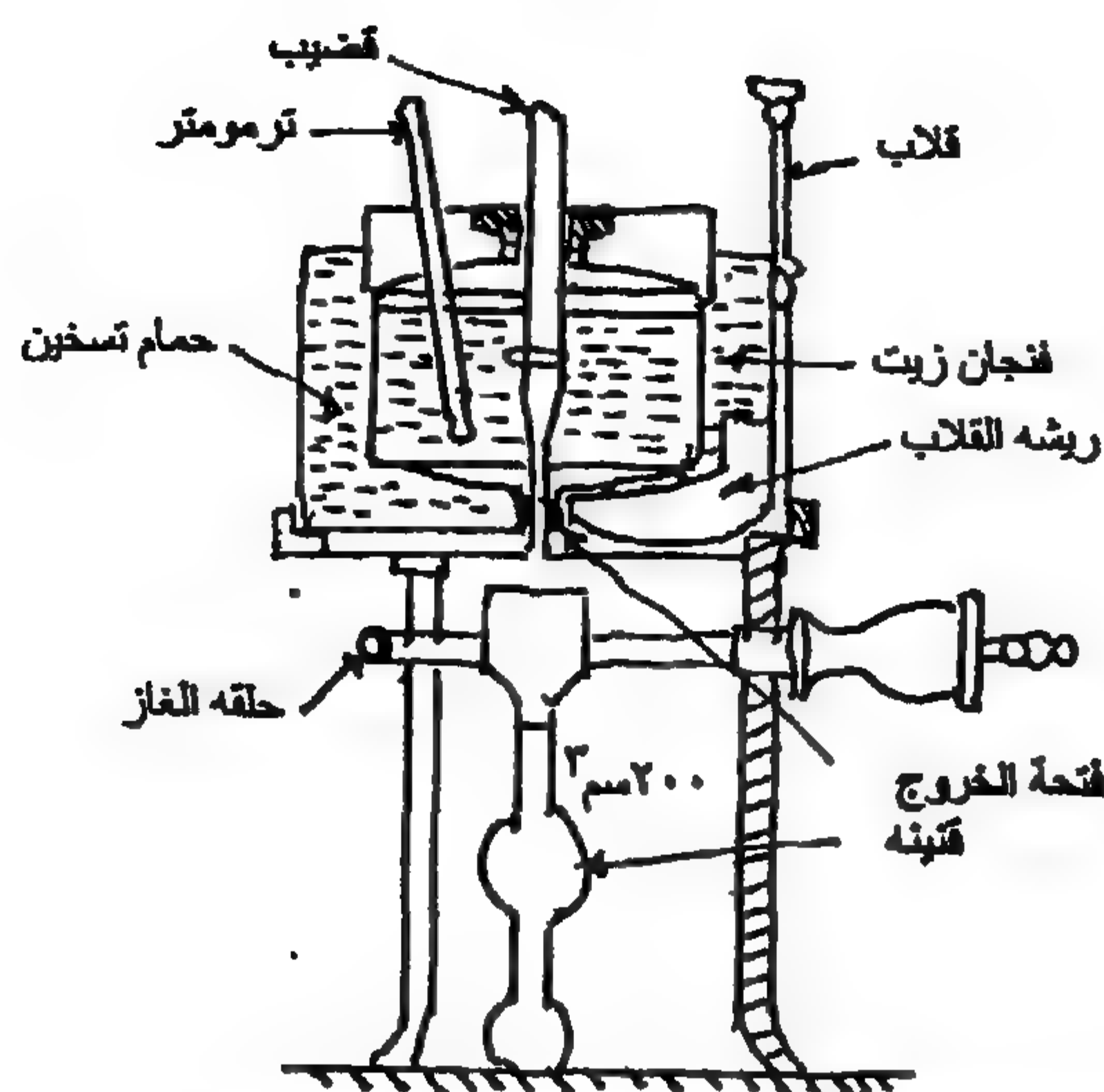
فى النظام الأمريكى، مقياس سيبولت للزوجة الشكل رقم (71) وهو المستخدم. وهو يشبه جهاز ريدود (1)، (2).



شكل رقم (71) مقياس اللزوجة بطريقة (Saybolt)

كذلك سيبولت يستخدم اثنين من المعايير أى سبولت العالى (يؤخذ الوقت بالثوان لعدد 60 سم³ من العينة التى تتدفق خلال ثقب دولى معاير طبقاً لظروف موصفه)، سبولت فيورول (الوقت يؤخذ بالثوان لعدد 60 سم³ من العينة خلال فتحة فيورول المغايرة طبقاً لظروف محددة). لزوجة فيورول (Furol) هى تقريباً 10÷1 اللزوجة العالية ويوصى بها لتلك السوائل التى لها لزوجة تزيد عن 1000 ثانية (سيبولت العالمى)، مثل زيوت الوقود وبعض المواد المتبقية. الكلمة (Furol) هى اختصار لكلمات (Fuel and Road oils).

بالنسبة لجهاز قياس اللزوجة إنجلر، فإن اللزوجة تقدر بنسبة زمن التدفق لأحجام متساوية للزيت والماء وتسمى درجة إنجلر (°E). بالنسبة لجهاز قياس اللزوجة إنجلر (Engler viscometer): الموضح فى الشكل رقم (72).



شكل رقم (72) جهاز قياس اللزوجة - إنجلر (Engler)

في هذا الجهاز يتم تسخين حمام الماء بواسطة حلقة الغاز مع المحافظة على تجانس درجة الحرارة باستخدام قلاب (Stirrer). اسطوانة الزيت تكون مزودة بثلاث نقط للتدريج، التي تبين كمية الزيت اللازم صبها فيها وكذلك المساعدة في تسوية مستوى الجهاز. غطاء اسطوانة الزيت الغير مثبت يحمل ترمومتر الذي يمكن تدويره لتقليب الزيت. الباق (Jet) المركب عند قاع اسطوانة الزيت، يكون مستقاً إلى حد ما. إبرة المحبس التي تتركز على الباق، يتم رفعها لبدء الاختبار وزمن التدفق لعدد 200 سم³ من الزيت يتم تسجيله. زمن تدفق الخارجى لحجم 200 سم³ من الماء عند 20°م يؤخذ 52 ثانية. اللزوجة بدرجة إنجلر (E°) تتحدد بزمن تدفق 200 سم³ زيت خلال 52 ثانية (الذى هو الوقت للتدفق الخارجى للحجم المقابل من الماء 200 سم³).

بيان أحد المعايير تتحول إلى الآخر بالمعادلة التالية:

4.08 ثانية ريدوود (1)	←	واحد سنتى ستوك =
0.408 ثانية ريدوود (2)	←	
0.131 درجة إنجلر	←	
4.57 ثانية سيبولت عالى	←	
0.457 ثانية سيبولت فيورول	←	

جدول (21/2) للزوجة الحركة (η) معادلات التحويل

مقياس الزوجة	مجال التدفق T بالثواني	اللزوجة الحركية ستوكس
سيبولت الدولى	$100 - 32 - T$ $100 > - T$	$T/1.95 - 0.00226 T$ $T/1.35 - 0.0022 T$
سيبولت فيورول	$40 - 25 - T$ $40 < - T$	$T/1.84 - 0.0224 T$ $T/0.6 - 0.0216 T$
ريدوود رقم 01	$100 - 43 - T$ $100 - T$	$T/1.79 - 0.0260 T$ $T/0.5 - 0.0247 T$
ريدوود (2)	-	$T/20 - 0.027 T$
إنجلر	-	$T/3.74 - 0.0147 T$

لزوجة زيوت الوقود لها تأثير على سهولة التداول والنقل، طبيعة التخزين، لزوجة الزيت تؤثر على كفاءة ترزيزه واحتراقه. يتم التسخين المسبق لزيوت الوقود لخفض لزوجتها (أعلا من 120 م غالباً تكون اللزوجة ثابتة) للحصول على أفضل ترزيز (أفضل نقاط للزيت لأفضل احتراق). أقصى لزوجة لسهولة الترزيز فى الموقد التقليدى هى 25 سنتى بوز (100 ثانية ريدوود). لسهولة واقتصاديات النضح أقصى لزوجة يجب أن تكون 1200 سنتى بوز (486 ثانية ريدوود (2)). عند درجة حرارة تسخين مسبق للزيت مرتفعة، فإن انخفاض اللزوجة يساعد على سهولة التدفق وتحسن الترزيز فى الموقد ولكن انخفاض الكثافة ينتج عنها تداول وزن أقل للزيت نحو الموقد. لذلك، فإنه ما بعد أفضل درجة حرارة تسخين مسبق للزيت، فإن طاقة الموقد تنخفض.

فى حالة وقود الديزل، فإن اللزوجة المنخفضة جداً تسبب زيادة التسرب عند مكابس الحقن بينما اللزوجة العالية جداً تنتج نقاط وقود كبيرة نسبياً والتي تكون ترسيبات فى المحرك بسبب عدم الاحتراق الكامل. لزوجة إضافات الزيت يتم تحديدها بالتجارب.

عند الضغوط المرتفعة، تزداد لزوجة الزيت بسرعة. عند 70 ضغط جوى تزداد اللزوجة بنسبة 15%. معظم الزيوت تبدأ فى التحول إلى الحالة الصلبة عند ضغط 3500 كيلو جرام/سم².

مؤشر اللزوجة: (Viscosity Index)

تنخفض لزوجة السائل مع زيادة درجة الحرارة. تغير اللزوجة مع تغير درجة الحرارة يعبر عنه بمؤشر اللزوجة. وهو رقم يبين معدل تغير اللزوجة للزيت من 100 درجة فهرنهايت إلى 210 درجة فهرنهايت. انخفاض مؤشر اللزوجة يعنى التغير الكبير

فى اللزوجة مع التغير فى درجة الحرارة. مؤشر اللزوجة المرتفع يبين التغير القليل نسبياً فى اللزوجة مع درجة الحرارة.

الزيوت البارافينية لها مؤشر لزوجة عالى جداً = 100 بينما الزيوت النفثينية (Naphthenic oils) لها مؤشر لزوجة منخفض جداً = صفر. مؤشر اللزوجة للزيت يتعين بقياس لزوجته عند اثنتين من درجات الحرارة ومقارنة النتائج مع تلك لزيت قياسى له مؤشر لزوجة = 100 ومع زيت قياسى له مؤشر لزوجة = صفر.

$$\text{مؤشر اللزوجة} = 100 \times \frac{U - L}{H - L}$$

حيث :

U = لزوجة عينة الزيت عند 100 درجة فهرنهايت.

L = لزوجة الزيت القياسى ذو مؤشر لزوجة = صفر عند 210 فهرنهايت

H = لزوجة الزيت القياسى ذو مؤشر لزوجة = 100 عند 210 درجة فهرنهايت.

قيم H, L يتم الحصول عليها من الجدول بعد تعيين لزوجة العينة عند 100 ° فهرنهايت.

مؤشر اللزوجة يقيس مدى خاصية (paraffinity) للزيت. زيوت التزليق يجب أن يكون لها مؤشر لزوجة مرتفع. لتحسين مؤشر اللزوجة يستخدم (Polybutanes). الزيوت ذات مؤشر اللزوجة المرتفع تستخدم حيث يوجد تغير واسع فى درجة الحرارة.

ثابت اللزوجة الجاذبية (Viscosity gravity constant VGC)

يتم تعيينه بالمعادلة:

$$\text{ثابت اللزوجة الجاذبية VGC} = \frac{1.0752 - G10}{10 - \text{لو } (38-7)}$$

حيث :

G = الجاذبية النوعية عند 15.5 °م

V = لزوجة سيبولت عند 37.8 °م.

هذه العلاقة المتبادلة للجاذبية النوعية واللزوجة تعطى مقياس الخاصية البارافينية (Paraffinity) فى زيت التزليق ذلك لأن البارافينات (Paraffins) أقل فى الكثافة مقارنة بالهيدروكربونات النفثينية (Naphthenic). ثابت اللزوجة الجاذبية مرتبط بخواص طبيعية أخرى للزيت كذلك.

نقطة الوميض: (Flash point)

نقطة الوميض هي أدنى درجة حرارة التي عندها يتصاعد من الزيت الأبخرة الكافية لتكوين خليط مع الهواء قابل للاشتعال حيث يشتعل في الحال عند اقتراب لهب منه.

نقطة الوميض تعطى فكرة عن:

- طبيعة برنامج نقطة الغليان للنظام.
- كمية الجزء الموجود في الوقود السائل ذو درجة حرارة غليان منخفضة.
- مخاطر الانفجار.
- قابلية الوقود السائل للتطاير.

نقطة الوميض لمختلف أنواع الوقود السائل كما يلي:

الزيت الخام = -10 إلى صفر °م

الجازولين = -40 إلى 30 °م

الكيروسين = 28 - 55 °م

الديزل = < 55 °م

زيت التزليق = 130 - 300 °م

زيت الوقود = < 66 °م

نقطة الوميض أقل من 23 °م تكون خطيرة وشديدة الاشتعال.

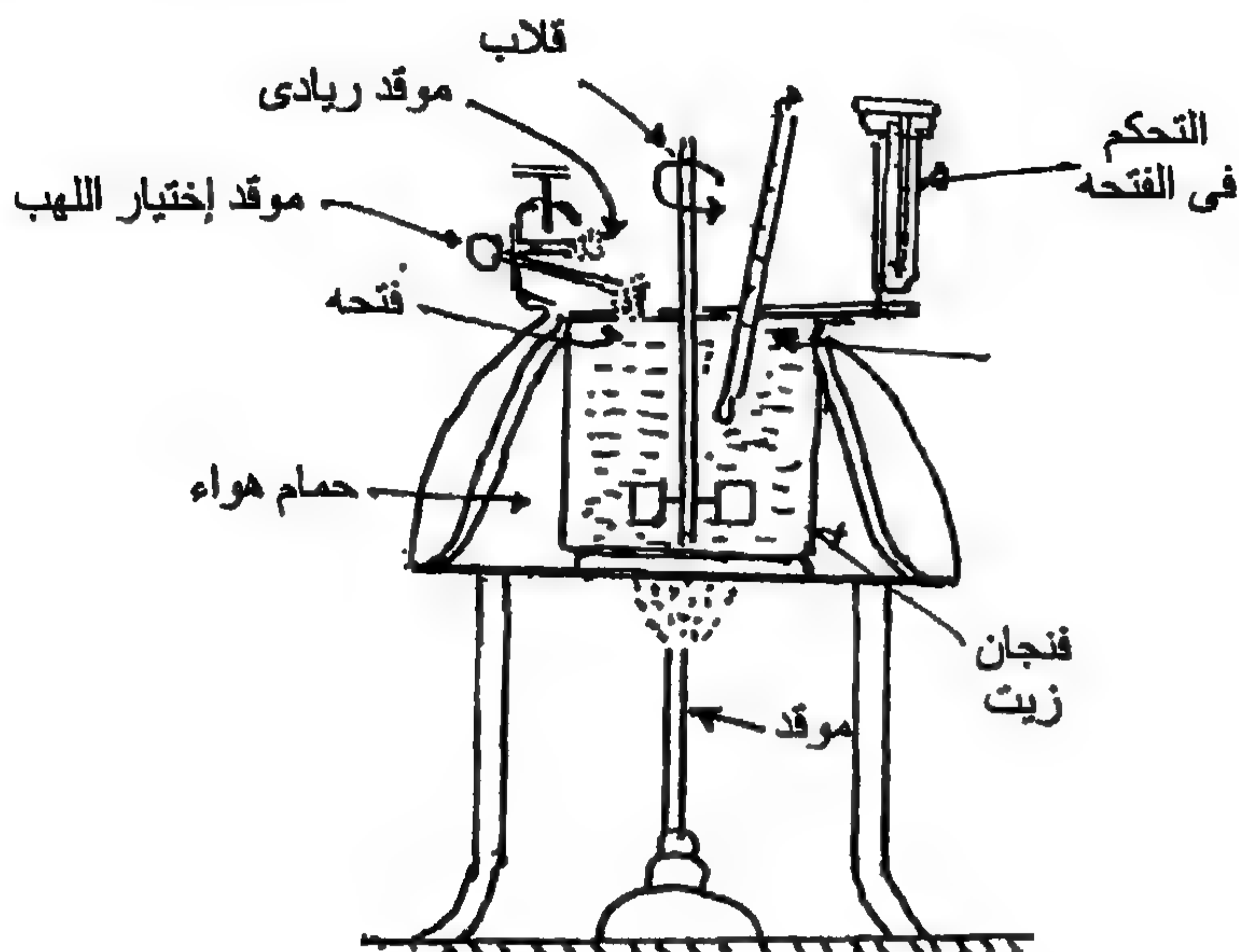
القيمة الآمنة هي من 60 إلى 66 °م.

جهاز (Pensky - Martin) وجهاز (Cleveland)

يستخدم جهاز Penskey لنقطة الوميض أعلا من 50 °م. يستخدم جهاز الفنجان مغلق (Abel Closed cup) للزيوت زائدة التطاير حيث نقطة وميضها أقل من 50 °م. ويتم تعيينها بواسطة جهاز الفنجان المفتوح (Cleveland) كذلك. في جهاز (Cleveland) يتم ملء فنجال مفتوح من النحاس الأصفر بالزيت وتسخينه عند معدل معين ثابت. يتم تكرار استخدام اللهب المكشوف نحو بخار الزيت عند فاصل محدد من درجة الحرارة. عند إمساك البخار باللهب في الحال، يتم تسجيل درجة حرارة الزيت كنقطة وميض.

في جهاز (Penskey) بالفنجان المغلق يتم ملء الفنجان بالزيت المجفف حيث الفنجان بالغطاء والتسخين بواسطة موقد. يتم تعريض الزيت إلى اللهب عند كل ارتفاع في درجة الحرارة مقداره 2 درجة فهرنهايت للزيت. درجة الحرارة التي عندها أول

ظهور للهب الواضح داخل الفنجان باستخدام لهب الاختبار خلال الفتحة المستخدمة لهذا الغرض هي نقطة الوميض. جهاز (Penskey) موضح في الشكل رقم (73)



شكل رقم (73) جهاز قياس نقطة الوميض

- فنجان زيت بقطر 5 سم وعمق 5.5 الذي يتم ملؤه بالزيت حتى مستوى العلامة الداخلية. توجد أربع فتحات ذات أقطار قياسية في غطاء الفنجان. خلال واحدة من هذه يمر ترمومتر والفتحة الثانية تستخدم لإدخال لهب الاختبار. خلال الفتحة الثالثة يمر القلاب حاملاً ريشتين تقليب من النحاس الأصفر. الفتحة الرابعة لدخول الهواء.
- الغطاء المتحرك هو آلية رافعة، متصل عند أعلا الفنجان. بتحريك الغطاء المتحرك (Shutter)، فإن فتحة الغطاء يتم فتحها واللهب (الذي يحمل بواسطة تجهيزه تعرض اللهب) يتم إيلاجه في هذه الفتحة حيث يصل اللهب فوق سطح الزيت.
- تجهيز تعرض اللهب عبارة عن لهب صغير متصل بالغطاء المتحرك بواسطة آلية رافعة.
- صمام الهواء. فنجان الزيت يكون محمولاً بواسطة فوق الفلنجة (Flange) فوق حمام هواء، الذي يتم تسخينه بواسطة موقد غاز.
- موقد الدليل (Pilotburner): عند إدخال لهب الاختبار في الفتحة، فإنه ينطفئ، ولكن عند عودة لهب الاختبار إلى وضعه الأصلي فإنه يضيئ آلياً بواسطة موقد الدليل.

خطوات العمل:

الزيت تحت الاختبار يتم وضعه في فنجان الزيت حتى العلامة ثم يتم تسخينه بواسطة حمام الهواء باستخدام الموقد. يعمل القلاب بين الاختبارات بمعدل حوالى 1 إلى 2 لفة فى الثانية. يتم التسخين بحيث يتم رفع درجة حرارة الزيت بحوالى 5°م كل دقيقة. عند كل 1°م ارتفاع فى درجة الحرارة، يتم إدخال اللهب لمدة دقيقة بتشغيل الغطاء المتحرك. درجة الحرارة التى عندها يظهر وميض واضح داخل الفنجان يتم تسجيلها كنقطة الوميض. يستمر التسخين بعد ذلك مع استخدام لهب الاختبار كما سبق. عند احتراق الزيت واستمرار احتراقه لمدة لا تقل عن خمس ثوان، فإنه يتم تسجيل درجة الحرارة كنقطة الاشتعال (Fire point) للزيت.

نقطة الاشتعال : (Fire point)

نقطة الاشتعال هى أدنى درجة حرارة التى عندها الأبخرة المنطلقة من الزيت تشتعل وتستمر فى الاحتراق لمدة لا تقل عن خمس ثوان. فى معظم الحالات، النقطة الأولى هى 5-40°م أعلا من نقطة الوميض ويتم تحديدها فى نفس الجهاز كما فى حالة تعيين نقطة الوميض. وهى تعطى فكرة عن مخاطر الحريق عند التخزين واستخدام للزيت.

عادة يتم تعيين كلا من درجات الحرارة للوميض والاشتعال، ذلك رغم أن درجة الحرارة الأقل (الوميض) هى نفسها مقياس لمخاطر حريق الزيت.

الظروف الملائمة للتخزين والاستخدام تختلف بالنسبة للمنتجات ذات نقط وميض أقل من 23°م (مثل الجازولين)، ما بين 23°م و 66°م (مثل الكيروسين) وأعلا من 66°م (لكل من السولار والديزل). الزيوت من النوع الأول تعتبر خطيرة، شديدة الاشتعال للنقل والتخزين وتكون خاضعة لقيود حكومية صارمة. زيوت الوقود ذات نقطة وميض أعلا من 66°م تعتبر آمنة.

بجانب حدود التطاير والاشتعال لخليط البخار - الهواء، فإن نقطة الاشتعال تتوقف كذلك على تصميم الجهاز، طريقة الاختبار والضغط الباروميترى.

يتم اختبار الكيروسين فى (Abel)، السولار والديزل فى جهاز (Penskey) (من نوع الفنجان المغلق). جهاز (Tag) الأمريكى مشابه لـ (Abel). نقط الوميض لزيوت التزليق، وبعض أنواع زيوت الخام والمثبتات يتم تعيينها عادة بواسطة اختبارات الفنجان المفتوح (Open-cup). حيث يستخدم إما فنجان (Penskey) أو الفنجان المفتوح

لـ (Cleveland). اختبار الفنجان المفتوح معرض للخطأ ويعطى قيم تقريبية فقط. نقطة الوميض للفنجان المفتوح تكون أعلا عن قيمة الفنجان المغلق لنفس العينة.

كلا من نقطة الوميض ونقطة الاشتعال يعطى مؤشراً عن مجال وطبيعة منحنى نقطة الغليان. نقطة الوميض للمزلاقات تساعد في توضيح الكمية النسبية للمادة ذات درجة الغليان المنخفضة الموجودة فيها. نقطة الوميض أو نقطة الاشتعال يجب عدم تداخلها مع درجة حرارة الحرق الكامل الفجائي.

نقطة التغييم نقطة الصب، ونقطة التجمد:

Cloud point, pour point, freezing point

تلك الصفات لها علاقة بظروف التدفق للخام ومنتجاته عند درجة الحرارة المنخفضة.

نقطة التغييم (Cloud point)

عند تبريد الزيت بمعدل معين، فإن درجة الحرارة التي يصبح عندها مغيماً أو مضرب تسمى نقطة التغييم للزيت. هذا التغييم الضبابي يرجع إلى فصل بلورات الشمع أو زيادة اللزوجة عند درجة الحرارة المنخفضة.

نقطة التغييم تعتبر هامة لزيوت الوقود التي يلزم أن تمر خلال مرشحات لم يتم تسخينها وذات فتحات دقيقة مثل الطائرة النفاثة يمكن أن تتعرض إلى -60⁵م وإذا كان الشمع الصلب ينفصل من زيت الوقود فإن المكربن (الكربيراثير) يمكن أن يحدث به انسداد.

نقطة الصب : (Pour point)

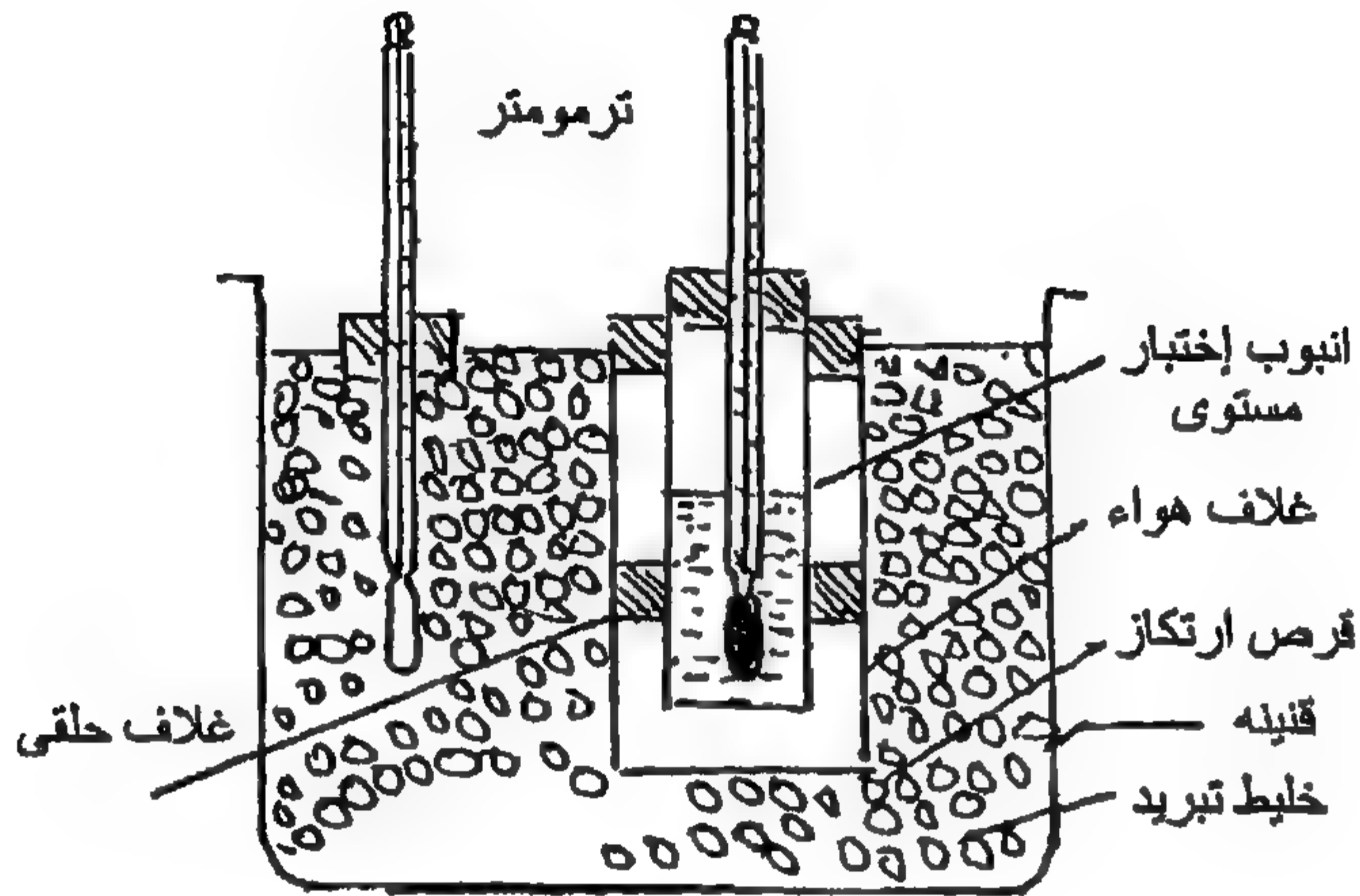
درجة الحرارة التي عندها يبدأ توقف الزيت عن التدفق (الصب) تسمى نقطة الصب. وهي تعين درجة الحرارة التي دونها لا يمكن استخدام الزيت كمزلق (Lubricant). لتعيين نقطة الصب، يتم تبريد الزيت في قنينة الاختبار، مع كل نزول في درجات الحرارة مقداره 3 درجة فهرنهايت يميل لملاحظة تدفق الزيت. درجة الحرارة التي عندها لا يتدفق حتى في حالة الوضع الأفقى لمدة 5 ثوان تؤخذ كنقطة الصب.

مركبات النفثين والأروماتية (Naphthenes, Aromatics) لها أدنى نقطة صب مقارنة بالبارافينات (Paraffins) ولكن هذه المركبات غير مرغوبة في زيوت الوقود

ووقود الديزل. الأسفلت يعمل على خفض نقطة الصب نظراً لأنه يعيق نمو بللورات الشمع. زيادة الهيدروكربونات الخفيفة يخفض نقطة الصب.

تعيين نقطة الصب:

نقطة الصب يتم تعيينها بمساعدة جهاز تعيين نقطة الصب الموضح فى الشكل رقم (74).



شكل رقم (74) جهاز نقطة الصب

هذا الجهاز يتكون أساساً من أنبوب ذى قاع مستوى (بقطر حوالى 3 سم وارتفاع 12 سم) مغلف بغلاف هوائى. هذا الغلاف يكون محاطاً بخليط تجميد أى (ثلج + CaCl_2) فى وعاء. الأنبوب يكون نصف مملوء بالزيت. يتم إدخال ترمومتر فى الزيت. مع استمرار التبريد ببطء خلال الغلاف، فإن درجة الحرارة تهبط باستمرار. مع كل درجة هبوط لدرجة الحرارة فى الزيت، يتم سحب الأنبوب من غلاف الهواء (Air - Jacket) للحظة (حوالى 2-3 ثانية) واختبارها. يتم عندئذ إعادة وضعها فى الحال. درجة الحرارة التى عندها تم ملاحظة تغييم يتم تسجيلها كنقطة التغييم. بعد ذلك، يستمر التبريد ويسحب أنبوب الاختبار بعد كل هبوط 3 درجة فهرنهايت فى درجة الحرارة والميل لملاحظة تدفق أو صب الزيت. درجة الحرارة التى عندها الزيت لا يتدفق فى أنبوب الاختبار، حتى فى حالة الوضع الأفقى لمدة خمسة ثوان، يتم تسجيلها كنقطة صب.

نقطة التغييم ونقطة الصب تبين ملائمة المزلقات فى الظروف الباردة. المزلقات المستخدمة فى المحرك الذى يعمل عند درجة حرارة منخفضة يجب أن يكون له نقطة

صب منخفضة، بخلاف ذلك فإن تجميد المزلق سوف يسبب خللاً في المحرك. وجود المواد الشمعية في زيت التزليق يرفع نقطة الصب.

الفرق بين نقطة الصب ونقطة التغييم هو من 4-6° فهرنهايت عادة.

نقطة التجمد: (Freezing point)

نقطة التجمد هي درجة الحرارة التي عندها يتجمد زيت الوقود كلية ولا يمكنه أن يتدفق كلية. هذا هام في حالة جازولين الطائرات ذلك لأنه عند الارتفاعات العالية حيث تكون درجات الحرارة المنخفضة، فإن إمداد الوقود من خزان الوقود نحو المحرك يمكن أن يتوقف بسبب انسداد خط المواسير إذا كانت نقطة التجمد لزيت الوقود ليست منخفضة بما فيه الكفاية.

البارافينات لديها أعلا نقطة تجمد مقارنة بالنفثينات والأروماتيك. جازولين الطائرات يجب أن يكون له نقطة تجمد أقل من 60°م لتجنب المشاكل الناتجة عن تكون البلورات في خطوط التغذية والمرشحات.

نقطة الإدخان ومقدار التفحم: Smoke point and char value

هذه الخواص في الكيروسين تحدد مدى ملائمة الكيروسين كوقود وكذلك كوقود للإضاءة.

نقطة الإدخان:

نقطة الإدخان هي أقصى ارتفاع للهب بالمليمتر بدون تكوين دخان عند حرق الكيروسين في مصباح قياسي تحت ظروف غلق محكمة. تدخين الكيروسين يرجع أساساً إلى وجود الهيدروكربونات الأروماتية.

البارافينات تكون مرغوبة في الكيروسين نظراً لأن لها أعلا نقطة إدخان بينما الأروماتيك غير مرغوب ذلك لأن لها أدنى نقطة إدخان. نقطة الإدخان القياسية للكيروسين هي 20-30 مليمتر. لذلك فإن المواد الأروماتية يتم إزالتها من الكيروسين لتحسين نقطة الدخان.

مقدار التفحم: (Char value)

مقدار التفحم هو كمية ترسيبات الزيت المتفحم على الفتيل الناتج من حرق الكيروسين في فتيل قياسي ومصباح بمعدل قياسي لمدة 24 ساعة. وزن التفحم يقدر من ذلك الموجود في الجزء العلوي للفتيل بعد الغسيل بالكحول البترولي الخفيف والتجفيف عند 100-110°م.

مقدار التفحم يجب أن يكون أقل من 20 مليجرام/كيلو جرام للكبروسين وذلك للكبروسين ذو النوعية الجيدة.

المتخلف الكربونى: (Carbon residue)

متخلف الكربون هو نسبة الكربون المتخلف المتروك بعد تقطير الخام أو منتجاته فى معزل عن الهواء.

هذا التقدير هام لزيت الوقود، شحنة التغذية لتكسير المزلقات..الخ راسب الكربون يفسد السطح، حيث تكون النتيجة البلى (Wear) وانسداد الأسطوانة والتأثير على تجديد العامل الوسيط المستخدم فى التكسير.

يتم تعيين المتخلف الكربونى بواسطة جهاز (Conradson) وجهاز Ramsbottom.

فى حالة طريقة (Conradson):

يتم أخذ كمية من الزيت معلومة الوزن فى بوتقة والموضوعة فى بوتقة من الحديد ذات غطاء له فتحة صغيرة. وتلك يتم وضعها فى بوتقة ثالثة وتغطيتها بواسطة غطاء وتسخينها بشدة بمعدل معلوم ثم تبريد المتخلف ووزنه:

النتيجة (Conradson carbon) يتم تقديره كنسبة مئوية للمتخلف على الوزن الأصلي الذى تم أخذه.

فى حالة طريقة (Ramsbottom):

يتم تسخين وزن معلوم من الزيت فى بصيلة زجاجية نصف كروية ذات بعد قياسى لمدة 20 دقيقة عند 550°م. الكربون المتخلف يتم وزنه وتسجيله كنسبة المتخلف الكربونى (كربون رامس بوتوم).

متخلف الكربون فى طريقة (Conradson) فى وقود الديزل على السرعة يجب أن يقل عن 0.1% (عند تقطير متبقى 10%). المواقد التى تعمل بالترزيز تكون غير حساسة لتخلف كربون الوقود ولكن زيت الغاز (Gas oil) المستخدم فى تبخير المواقد (Vaporising burners) يجب أن يكون المتخلف الكربونى أقل من 0.05%.

طريقة (Conradson) تستخدم عادة كزيت الوقود وطريقة (Ramsbottom) لزيت التزليق.

العلاقة بين كربون (Conradson) وكربون (Ramsbottom) طبقاً لعلاقة ASTM

هى:

$$3.8C = R^2 + 4.25R - 0.35$$

حيث :

C = المتخلف الكربوني لطريقة اختبار (Conradson)
R = المتخلف الكربوني لطريقة اختبار (Ramsbottom)

نقطة الأنيلين: (Aniline point)

نقطة الأنيلين هي أدنى درجة حرارة التي عندها يكون الزيت تام الإذابة مع حجم مساوى من الأنيلين. هذا مقياس لمحتوى الزيت من المواد الأروماتية، لذلك يكون خاصية مميزة لوقود الديزل.

نظراً لأن المواد الأروماتية تذيب الأنيلين (وهو نفسه مادة أروماتية) بسرعة أكبر مقارنة بالبارافينات (Paraffins and Iso-Paraffins)، فإن نقطة الأنيلين المرتفعة، تعنى قلة الأروماتيك وزيادة البارافين مع عدد أوكتيلى مرتفع جداً بما يجعل الزيت مناسباً للاستخدام فى محرك الديزل.

نقطة الأنيلين للزيت تعطى مؤشراً لإمكان العزل المطاطى (Rubber sealing)، والتعبئة.. الخ عند الالتصاق مع الزيت. المواد الأروماتية لها استعداد عالى لإذابة المطاط الطبيعى وأنواع معينة من المطاط الصناعى. لذلك فإنه فى مثل هذه الحالات، يكون المحتوى من المواد الأروماتية المنخفض فى المزلق (أى ذو نقطة أنيلين مرتفعة) مطلوب. نقطة الأنيلين للسيتين (Cetane) عند 95°م ولـ (Hexyl Benzene) هي - 12°م. لذلك، نقطة الأنيلين المرتفعة، تعنى وقود ديزل أفضل ومزلق أفضل.

معامل الديزل (Diesel Index)

الطريقة التبادلية لتقدير نوعية زيت الديزل هي باستخدام معامل الديزل بواسطة

$$\text{معامل الديزل} = \frac{\text{نقطة الأنيلين درجة فهرنهايت} \times \text{جاذبية API}}{100}$$

معامل الديزل له علاقة بعدد سيتين (Cetane No.) حيث :

$$\text{معامل الديزل} = \text{عدد سيتين} + 3$$

استخدام معامل الديزل لا يلزم استخدام اختبار المحرك (Test Engine) لتعيين عدد السيتين وبالتالي نوعية الديزل.

العدد الأوكتينى: (Octane Number)

العدد الأوكتينى هو عدد ما بين صفر إلى 100 وهو مقياس لمنع الخبط لوقود الجازولين (بنزين السيارات). هذه الخاصية للجازولين تستخدم فى محركات الشرر (Spark) وتقدر خصائص الخبط.

عند استخدام محرك الجازولين للعمل بأحمال مرتفعة وسرعة بطيئة، فإنه يمكن حدوث صوت خشخشة (Rattling) من غرفة الاحتراق الناتج عن الاحتراق الغير منتظم والغير محكم. هذا الصوت يسمى الخبط. الخبط يعتبر ضاراً للمحرك حيث تتعرض أجزاؤه للاهتزاز بما يقلل من عمر المحرك. الخبط يتوقف على نوع الوقود كذلك.

لقد وجد أن (n-heptane) يسبب الخبط بطريقة سيئة لذلك فإنه قد تم استخدام خاصية عدم الخبط له لتكون صفراً، كذلك فإن (Iso-Octane) يسبب الخبط القليل جداً لذلك فقد تم أخذ قيمة عدم الخبط له لتكون 100. يعرف العدد الأوكتينى للوقود بأنه النسبة بالحجم لمادة الأيزوأوكتين فى خليط من (n-Heptane , Iso-Octane) بنفس استعداد الخبط للوقود. لذلك، إذا أعطت عينة من الجازولين مقدار من الخبط مثل خبط 80 جزء من الأيزو أوكتين و 20 جزء من n-Heptane فإن رقمه الأوكتينى يكون 80.

العدد الأوكتينى العالى يعنى وقوداً أفضل، حيث أقصى قوة متاحة تزداد بزيادة العدد الأوكتينى بجانب أحداث أدنى خبط.

العدد الأوكتينى لوقود الهيدروكربونات يزداد طبقاً للآتى:

n-Paraffins → Olefins → Naphthenes → Iso-Paraffins → Aromatics

لتعيين العدد الأوكتينى للوقود، فإنه يتم حرقه فى محرك قياسى لهذا الغرض، ويتم قياس الخبط بواسطة جهاز القياس (Knockmeter). يتم مقارنة ذلك مع القراءات لعدد الخبط للوقود ذو مختلف أعداد الأوكتين لتعيين العدد الأوكتينى.

فى الولايات المتحدة العدد الأوكتينى للجازولين الممتاز هو 94، ولجازولين الطائرات العدد الأوكتينى هو 100.

العدد الأوكتينى للجازولين يمكن تحسينه بإضافة (TEL- Tetra ethylead) الكمية هى 3.6 سم³ لكل جالون من جازولين المحرك، 5.5 سم³ لكل جالون من جازولين الطائرات.

مكونات رد فعل الجازولين تختلف بالنسبة لإضافة TEL. وهذا يسمى (Lead Response) ويقل طبقاً للآتى:

Paraffins → naphthenes → Olefins → Aromatics

رد فعل الكحول سالب وكذلك بالنسبة لمركبات الكبريت.

عدد الأداء : (Performance Number)

إضافة كمية صغيرة من (TEL) إلى الجازولين تزيد من عدده الأوكتيني بسرعة عالية، أقصى كمية استخدمت هي 6 سم³/جالون. من الممكن زيادة العدد الأوكتيني إلى قيمة أكبر من 100 أى زيادة عن تلك للأيزو -أوكتين. القيم أكبر من رقم أوكتين 100 تعرف بعدد الأداء. جازولين الطائرات الغير متغير له عدد أوكتيني أكبر من 100، لذلك فإن خواص عدد الخليط لهذا الوقود تقيم بأعداد الأداء.

أفضل جازولين للطائرات له عدد أداء 160.

بالنسبة للعدد الأوكتيني أعلا من 160، توجد العلاقة الآتية ما بين عدد الأداء والعدد الأوكتيني.

$$\text{العدد الأوكتيني} = 100 + \text{عدد الأداء} - 100 \div 3$$

عدد السيتين : (Cetane Number)

عدد السيتين هو للدلالة على نوعية اشتعال الوقود. عدد السيتين هو خاصية مميزة للديزل ويستخدم لبيان نوعيته والأداء في محرك الضغط والاحتراق.

في حالة محرك الديزل، فإن الوقود يجب أن يحترق بمجرد حقنه في الأسطوانة. وإذا لم يحترق فوراً (الفاصل الزمني بين حقن الوقود وحرق الوقود يسمى فترة تأخير الحرق) فإنه يحدث احتراق غير طبيعي بما ينتج عنه موجات صدمية، يسبب التغيرات في ارتفاع الضغط في الأسطوانة. بالنسبة للديزل ذو فترة تأخير حرق طويلة، فإنه يتم حقن كمية زائدة من الشحنة في الأسطوانة قبل بداية الحرق، بما يسبب الاحتراق العنيف، مع زيادة مفاجئة في الضغط والتخبط. وهذا يسمى خبط الديزل (Diesel Knock).

السيتين ($C_{16}H_{34}$) له فترة تأخير الحرق صغيرة جداً، لذلك فإنه تم إعطاؤه رقم تقديري 100. أما الذى له فترة تأخير احتراق مرتفعة فهو α -Methyl Naphthalene، لذلك فقد تم إعطاؤه رقم تقديري صفراً.

عدد السيتين لزيت الديزل هو النسبة بالحجم للسيتين في خليط من Cetane/ α -Methyl Naphthalene الذى له نفس فترة تأخير الحرق والأداء في محرك ضغط حرق قياسي مثل ذاك للوقود.

الزيوت للسرعة العالية (أكبر من 1500 لفة في الدقيقة)، وسرعة متوسطة وسرعة منخفضة يجب أن يكون لها عدد سيتين لا يقل عن 20، 35، 50 عدد السيتين يزداد من

Aromatics - إلى Iso-Paraffins إلى n-paraffins-Naphthene بينما عدد الأوكتين يقل بنفس ذلك التسلسل. النتيجة هي أن الزيت الذى له عدد سيتين عالى له عدد أوكتينى منخفض والعكس صحيح. خام البترول ينتج زيت يزل له عدد سيتين مرتفع، وينتج الجازولين ذو عدد أوكتينى منخفض.

1-1.5% من الإضافات تسمى (Dopes) مثل : Ethyl nitrate, Acetone, Iso- (Ethyl nitrate, Acetone, Iso- amyli nitrate. Etc) يتم إضافتها لتحسين عدد السيتين. يتم تعيين عدد السيتين بواسطة الاختبار القياسى لمحرك الضغط والاحتراق وذلك بقياس تأخير الحرق (Ignition Delay).

الاستحلاب : (Emulsification)

بعض الزيوت يختلط متآلفاً مع الماء والخليط يسمى مستحلب الذى له استعداد لجمع الأوساخ وحبيبات الأتربة والمواد الغريبة الأخرى.

القابلية للاستحلاب غير مرغوبة فى معظم استخدامات الزيت. تكوين المستحلب فى نظام تدوير الزيت غير مرغوب فيه، ذلك لتداخل الحماة والمستحلب اللزج مع عملية تدوير الزيت. زيت التزليق الجيد يجب أن لا يكون مستحلب فى حالات التزليق حتى إذا كون مستحلب فإنه يجب أن ينكسر بسرعة. يتم إضافة إضافات لمراجعة استعداد الزيت للاستحلاب. فى حالة التربينات البخارية (Steam turbines) فإن الزيت يجب أن يفصل سريعاً من المستحلب بما يمكن من إعادة تدويره للاستخدام.

تكوين مستحلب ثابت قد يكون مرغوباً وذلك عند استخدام الزيت فى وجود الماء كما فى حالة زيوت اسطوانة البخار ومزلاقات القطع المذابة فى الماء.

فى اختبار المستحلب، يتم تمرير البخار نحو الزيت تحت ظروف معينة مع تسجيل الوقت اللازم لفصل الزيت من المستحلب بالدقائق ويقدر كرقم المستحلب البخار (steam Emulsion Number) الذى يعتمد على نقاء ولزوجة الزيت. النقاء الجيد واللزوجة المنخفضة يؤديان نحو الفصل السريع للزيت من المستحلب.

الصمود للتأكسد : (Oxidation stability)

الزيوت تميل إلى سرعة الأكسدة عند الالتصاق بالهواء فى درجات الحرارة المرتفعة. منتجات الأكسدة تكون غير مذابة، وصمغية ولصقة والتى يمكن أن تحدث انسداد فى ثقوب الزيت، المرشحات، خطوط المواسير والأجزاء الأخرى من نظام تدوير الزيت. منتجات الأكسدة المذابة تكون عدوانية. لذلك فإن مقامة الأكسدة تكون

مطلوبة للزيت. تضاف مثبطات الأكسدة لتحسين مقاومة الزيت للأكسدة. المثبطات تتأكسد أولاً وتتم حماية الزيت.

الاختبار العادي هو اختبار الأكسدة البسيط (Stigh oxidation test)، حيث يتم تسخين 10 جرام من عينة الزيت في قنينة تحتوى على أكسجين نقي عند 200°م لمدة 2.5 ساعة. يتم تبريد القنينة، يتم تخفيف المحتويات بواسطة النافثا والسماح للمكوث لمدة ساعة. يتم ترشيح الراسب، غسيله وتجفيفه ووزنه. يقدر الوزن بنسبة وزن العينة في 100 لإعطاء رقم الأكسدة البسيط.

قيمة الحامض (أورقم الحامض) : (Acid value or Number)

قيمة الحامض تحدد حموضة الزيت. فهي تعرف بعدد المليجرامات من KOH اللازمة لمعادلة الحامض الحر الموجود في واحد جرام من الزيت. عموماً، الأحماض المعدنية لا توجد في المزلقات باستثناء التنقية الغير جيدة. الأحماض العضوية ليست شديدة العدوانية. قيمة الحامض للمنتجات البترولية يجب أن تقل عن 0.1. الزيادة في قيمة الحامض تبين أكسدة الزيت والذي يؤدي إلى تكون المواد الصمغية والحماة بجانب العدوانية.

اللون والبريق : (Color and flourescence)

لون المنتجات البترولية يبين درجة التنقية. المقطرات تكون ذات لون أخف مقارنة بمخلفات الزيوت. اللون الشاحب لا يبين انخفاض اللزوجة. الزيوت المعدنية تبدو بريقاً ولمعاناً في انعكاس الضوء بينما الزيوت المثبتة لا تبدو بريقاً أو لمعاناً. لذلك، البريق واللمعان، يساعد في كشف الغش.

مجال التقطير : (Distillation range)

يدخل ذلك في مواصفات المقطرات مثل الجازولين، الكيروسين..الخ. في اختبار التقطير، يتم تقطير حجم معين من الزيت بمعدل معين الذي يزداد بشكل مناسب مع استمرار التقطير. نقطة الغليان الأولية هي درجة الحرارة التي عندها أول نقطة من نقاط السائل المكثف تسقط من المكثف ونقطة الغليان النهائية هي أقصى درجة حرارة المسجلة عند نهاية التقطير. نقطة الغليان المتوسطة هي درجة الحرارة التي عندها 50% من الزيت يتم تقطيره. يتم إيقاف التقطير عند 300°م حيث زيادة التسخين تسبب التكسير للمخلفات. في حالة الضرورة، يتم التقطير تحت التفريغ كذلك. مجال التقطير يساعد في تقييم المنتجات البترولية. نقطة الغليان المتوسطة (Mid - Boiling point) تستخدم عادة للتصحيح مع معايير أخرى.

تستخدم بيانات التقطير وعمل المنحنيات الهامة مثل منحني نقطة الغليان الحقيقية، منحني الاتزان/البخر الوميضي. منحنيات نقطة الغليان تعطى التغير في نقطة الغليان مع إنتاجية المقطرات. كل نقطة في منحنيات البخر الوميضي (Flash vaporization) تعطى إجمالي كمية البخار في حالة اتزان مع السائل عند درجة الحرارة تلك بالتحديد. تلك المنحنيات تستخدم في تصميم معدات التقطير المستمر في مصانع التكرير.

المحتوى من الكبريت : (Sulphur content)

حتى بعد التنقية فإن المنتجات البترولية تحتوي بعضاً من الكبريت. المحتوى من الكبريت يزداد مع زيادة مجال الغليان للمنتجات. القيم العادية هي من 0.05 إلى 0.2% للكبريت، من 0.3 إلى 1.5% لزيت الغاز (الديزل)، ومن 2 إلى 4% لزيت الوقود (المازوت).

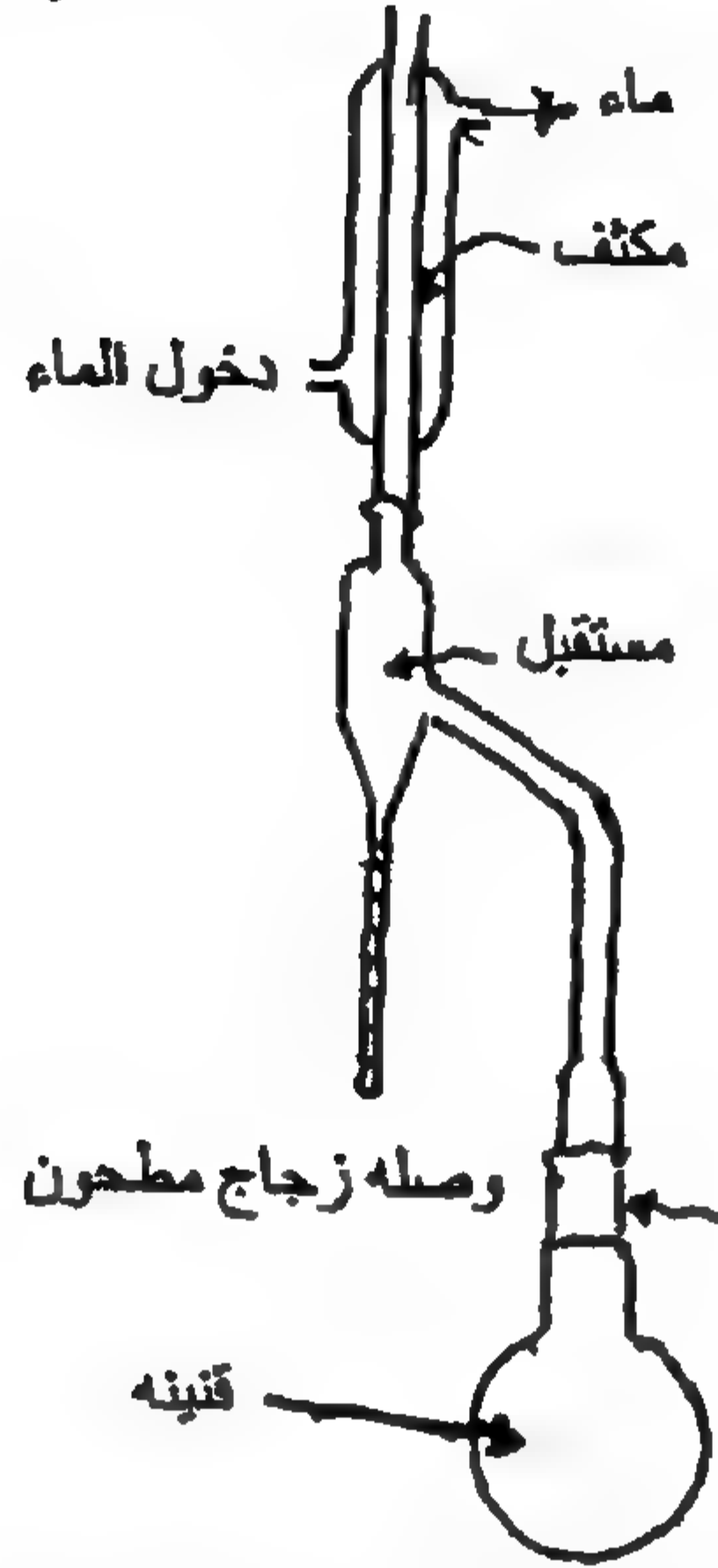
محتوى الكبريت في الزيت يتم تعيينه بدقة بواسطة (Bomb calorimeter) وتقريباً بطريقة (Lamp Method). في طريقة (Lamp)، يتم حرق وزن معلوم من الزيت في تيار الهواء ومنتجات الاحتراق يتم مرورها خلال محلول قلوي، يتم أخيراً تقدير الكبريت بوجود H_2SO_4 في المحلول. الكبريت موجود في الزيت بنسبة كبيرة في شكل مركبات عدوانية أكالة. وعند الاحتراق تنتج غازات كبريهة.

الرطوبة : (Moisture)

إذابة الماء في الزيت ضعيفة جداً (من 0.005 إلى 0.05%). ولكن يوجد في زيت الوقود حتى 1% في حالة نشئت. الماء الغير مرغوب فيه يتم فصله من الزيت بالتسخين المسبق. تستخدم طريقة Dean and stark لتعيين الماء، حيث يتم تسخين عينة الزيت مع مادة الإكزايلين (Xylene) الذي يكون مع الماء مزيج ذو درجة غليان ثابتة (Azeotrope) بخار التقطير عند التكثيف والترسيب ينتج الماء كطبقة منفصلة والتي يتم قياسها.

وجود الماء في زيت الوقود غير مرغوب فيه لأنه بجانب تأثيرات ضارة أخرى فإن وصول حبيبات الماء عند مخرج موقد الغاز قد يؤدي إلى توقف اللهب (انطفاء اللهب) إما بإعاقة تدفق الزيت أو بتأثير التبريد المفاجئ لكثلة البخار المنتجة. يتم تعيين كمية الماء الموجودة في الزيت بإذابة الزيت في الإكزايلين (Xylene) (الذي يعمل كحامل للماء) والتقطير لكل الماء وبعض الإكزايلين. في الشكل العادي للجهاز المستخدم يتم تثبيت قنينة التقطير في الوضع الرأسي، ولكن مقابله، مكثف عاكس الذي يصرف في أنبوب عمودي مدرج. بتجمع الماء عند قاع الأنبوب ويتم قياسه، بينما

الاكزايلين الزائد يتم إعادته إلى قنينة الغليان أو المقطر المعدني باستمرار. الجهاز القياسي لهذا النوع هو جهاز (Dean and stark) الموضح في الشكل رقم (75).



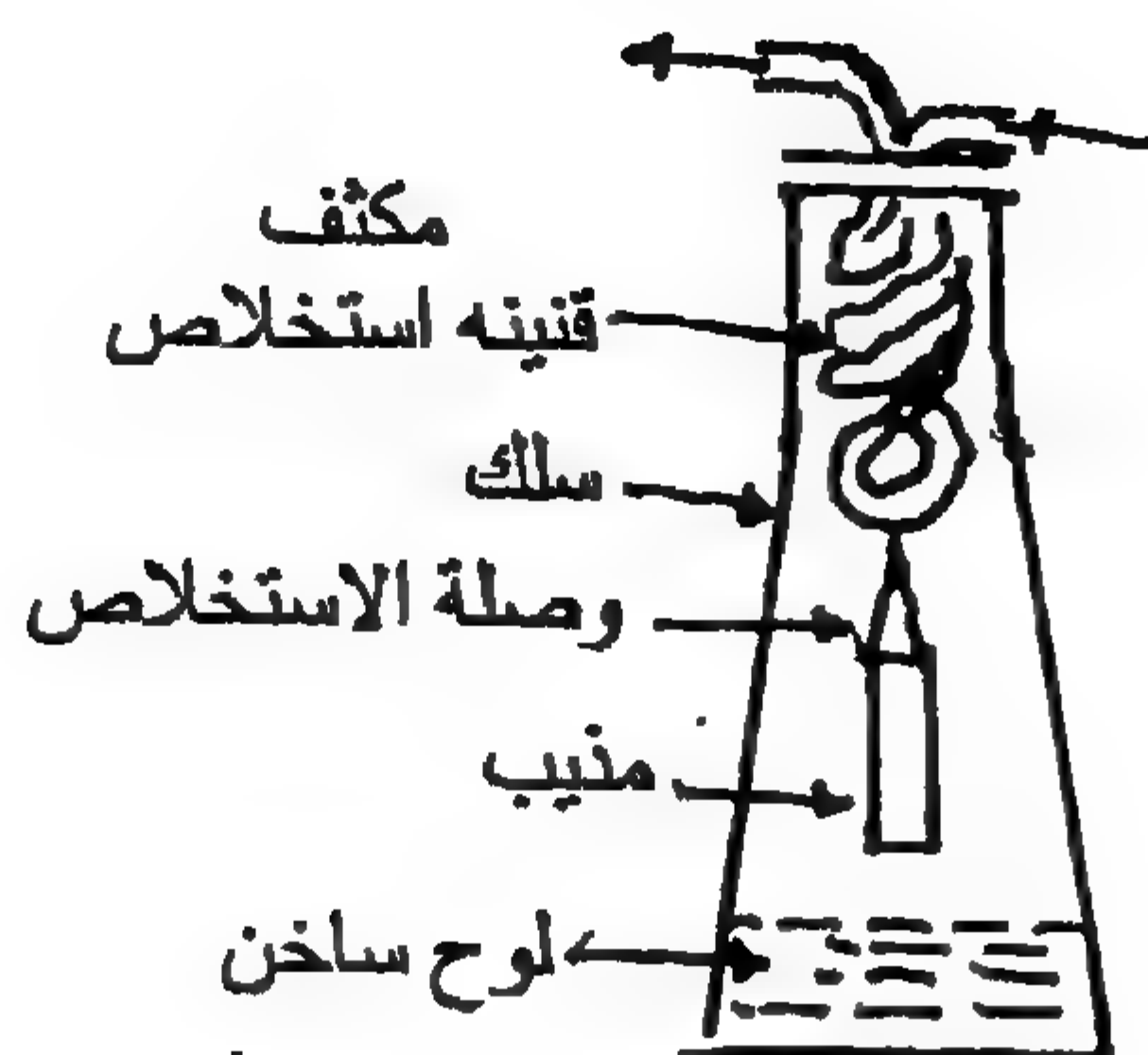
شكل رقم (75) جهاز تعيين الرطوبة في الوقود السائل

هذه الطريقة مناسبة للعديد من المواد البيتومينية، ولكنها تطبق خصيصاً للخامات البترولية ومنتجاتها، مثل زيوت الوقود، قار الطرق، الأسفلت، Creosotes.

الطريقة :

الراسب في الوقود السائل: (Sediment in liquid fuel)

المواد الغير مذابة في البترول 90 (البترول هو البنزين الخام ذو الخصائص المانعة للخبث) ثبت أنها المحتوى من تعيين الرواسب. تعيين الرواسب يتم بطريقة الاستخلاص، الجهاز المستخدم لهذا الغرض موضح في الشكل رقم (76).



تعيين الراسب شكل رقم (76)

هذا الجهاز يتكون أساساً من قنينة استخلاص قمعية سعتها لتر واحد. القنينة مزودة بلقائف حلقيّة من القصدير التي تعمل كمكثف. قطعة وصل من الألومينا المنصهرة (درجة المسامية) عبارة عن أنبوب أسطوانى بقطر 2.5 سم وارتفاع 7 سم يتم تعليقها من لقائف المكثف بواسطة سلك من البلاتين حيث تكون معلقة بمسافة 4.5 سم تقريباً فوق مذيب الاستخلاص، وبمسافة 4.5 سم أسفل لقائف المكثف. لتسخين القنينة يستخدم لوح ساخن بالتسخين الكهربى أو باستخدام حمام البخار.

الاستخلاص الأولى للبترول 90 يتم لقطعة الوصل (Thimble) قبل استخدامه ويسمح للمذيب بالسقوط لمدة ساعة عند درجة حرارة 100-110 م. يتم تبريد قطعة الوصل إلى درجة حرارة الغرفة ووزنها إلى أقرب 0.1 ملجرام. يتم تكرار عملية الاستخلاص لحين وصول أوزان قطعة الوصل بعد عمليتين متتاليتين للاستخلاص لا يختلفان بأكثر من 0.2 ملجرام. الآن يتم وضع 10 جرام من العينة فى جهاز الاستخلاص ويتم استخلاص العينة بالبترول 90 حتى أن يصل سقوط المذيب من قطعة الوصل ليصبح بدون لون. معدل الاستخلاص يتم المحافظة عليه بحيث أن سطح خليط الزيت والبترول فى قطعة الوصل لا يرتفع لأكثر من 2 سم من القمة. بعد إتمام الاستخلاص، يتم تجفيف قطعة الوصل لمدة ساعة عند 100-110 م، والتبريد والوزن. يتم تكرار الاستخلاص لمدة 60-75 دقيقة ويليه التجفيف ثانياً، والتبريد والوزن. يتم تكرار الاستخلاص لمدة ساعة، لحين عدم اختلاف الأوزان لقطعة الوصل الجافة بعد عمليتين استخلاص متتاليتين بأكثر من 0.2 ملجرام.

المحتوى من الراسب يقيم بنسبة مئوية من العينة الأصلية

$$\text{النسبة المئوية للراسب} = \frac{\text{وزن الراسب}}{\text{وزن العينة الأصلية}} \times 100$$

القيمة الحرارية : (Calorific value)

القيمة الحرارية الكلية لوقود البترول هي في المجال من 10000 إلى 11300 كيلو كالورى/كجرام، الرقم الأعلى للجازولين والأدنى لزيوت الوقود. المنتجات البترولية تكون ذات محتوى عالى من الهيدروجين (11.8 - 14.5%) وبالتالي تكون القيمة الحرارية الصافية لها أقل من تلك الكلية بمقدار 620-760 كيلو كالورى/كجرام. يتم تعيين القيمة الحرارية للزيت فى مقياس السعر الحرارى بطريقة القنبلة (Bomb calorimeter).

تستخدم المعادلة الآتية لتعيين القيمة الحرارية وهى معادلة مندليف.

$$Q_G = 81C + 300H + 26(S-O)$$

$$Q_N = Q_G - 6(9H + W) \text{ كذلك}$$

حيث :

$$H = 2.6 - 1.5P$$

$$Q_G = 12400 - 2100 \times P^2$$

كذلك

حيث :

$$Q_G = (\text{القيمة الحرارية الكلية كيلو كالورى/كجرام})$$

$$Q_N = (\text{القيمة الحرارية الصافية كيلو كالورى/كجرام})$$

W, O, S, H, C هو النسبة المئوية لوزن الكربون، الهيدروجين، الكبريت، الأكسجين والماء فى الزيت.

$$P = \text{الجاذبية النوعية عند } 15.5^\circ \text{م.}$$

القيمة الحرارية الكلية (Q_G) لمعظم وقود الهيدروكربونات السائل تعين بواسطة معادلة (Cragoe) وهى:

$$Q_G = 51860 - 8790 \cdot S^2 (1 - x - y - z) + 9410 \cdot Z \text{ KJ/Kg}$$

$$= 12390 - 2100 S^2 (1 - x - y - z) + 2248z \text{ Kcal/kg}$$

حيث :

Z, Y, X, S هى الجاذبية النوعية، الرطوبة والرماد والكبريت على التوالى فى الوقود مقدرا كأجزاء.

الرماد فى المنتجات البترولية: (Ash in petroleum products)

فى هذه الطريقة يتم وصف كيفية تعيين محتوى الرماد فى المقطرات، زيوت الوقود المتخلفة، الزيوت الخام، زيوت التزليق، الشمع، والمنتجات البترولية الأخرى.

ولكن، هذه الطريقة غير مرغوبة حيث الإضافات المكونة للرماد يتم استخدامها، ولوجود مركبات الرصاص وكذلك الزنك حيث أن تلك تتبخر بشكل زائد خلال الحرق.

مستوى الرماد للزيت يقدر كنسبة مئوية بالوزن للمخلفات الغير عضوية التى تتخلف بعد الحرق للزيت. كمية الرماد فى زيت البترول هى عادة منخفضة جداً. وهى تزداد مع لزوجة زيت الوقود، نظراً لأن معظم الملوثات الغير عضوية الأصلية التى يسمح لها بالبقاء فى الخام تكون مركزة فى المتخلفات الأولية. يتم تعيين الرماد فى الزيت بالحرق التدريجى لكمية من الزيت ذات وزن معلوم فى بوتقة من السيليكا، وأخيراً حرق البوتقة ومحتواها من الرماد عند 800°م.

لتقدير الرماد، يتم أخذ 50 جرام من العينة (الأقرب 0.1 جرام) فى طبق موزون من البلاتين، أو البورسيلين أو السيليكا الذى سبق تسخينه عند 700°م لمدة 10 دقائق ثم تبريده. الطبق والعينة يتم تسخينهما لحين إمكان حرق المحتويات باللهب. يستمر الطبق عند درجة الحرارة هذه بحيث أن يستمر احتراق العينة بمعدل منتظم ومتوسط، تاركاً الرماد فقط والكربون عند توقف الحرق. عندئذ، يتم تسخين المتخلفات فى فرن عند 5800°م لحين كل المواد الكربونية تم اختفاؤها. يتم تبريد الطبق إلى درجة حرارة الغرفة فى مجفف ثم وزنه إلى أقرب 0.1 ملجرام. تتم إعادة تسخين الطبق لمدة 10-20 دقيقة عند 800°م من التبريد فى مجفف وإعادة الوزن. يتم تكرار التسخين والتبريد لحين أن يكون الاختلاف فى الأوزان المتتالية لا يزيد عن 0.5 ملجرام. محتوى الزيت من الرماد يكون طبقاً للمعادلة.

$$\text{الرماد \%} = 100 \times \frac{W}{W}$$

حيث W = وزن الرماد بالجرام.

W = وزن العينة بالجرام.

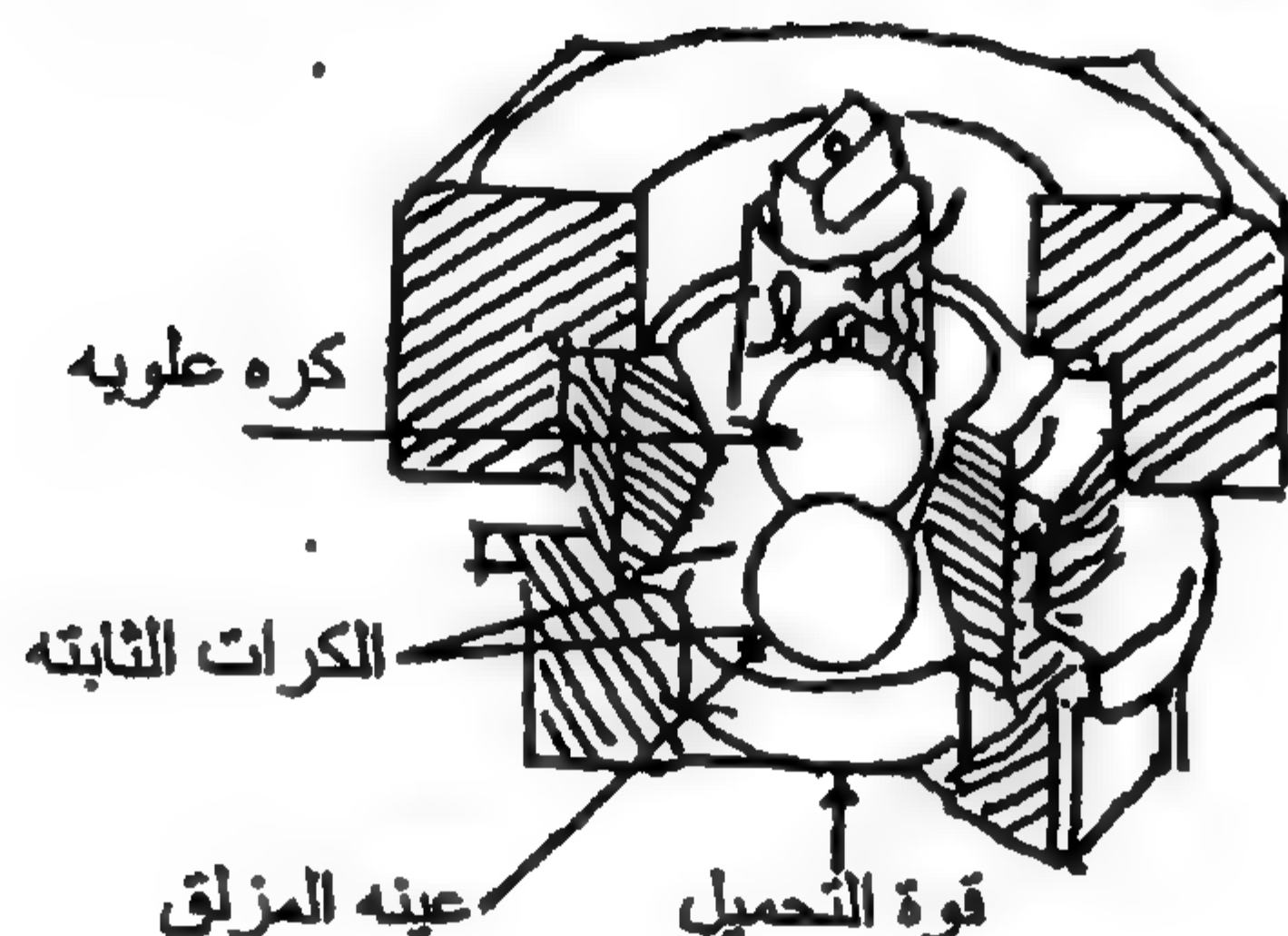
إذا كان زيت الوقود يحتوى قليلاً جداً من الرماد أى 0.01 - 0.02 %، فإنه يمكن أخذ كمية أكبر من الزيت فى كأس ونقلها إلى الطبق فى أجزاء متتالية وحرقتها لحين تمام استخدام كمية مناسبة من الزيت.

إذا كانت العينة تحتوى رطوبة كافية التى تتسبب فى إحداث رغاوى وفقد المادة، فإنه يتم التخلص من العينة، وأخذ عينة جديدة التى يضاف لها 1-2 سم³ من مادة أيزوبروبيل الكحول (Isopropyl alcohol) (99%) قبل التسخين. إذا كان ذلك لا يكفى،

يتم إضافة خليط مكافئ من 10 سم³ من البنزين وأيزوبروبيل الكحول والخلط بانتقان. يتم وضع عدة شرائح من ورق الترشيح الغير منتج للرماد (Ashless) فى الخليط والتسخين، عند بداية حرق الورق، فإن معظم المياه يكون قد تم إزالته.

الثبات الميكانيكى لزيت التزليق : Mechanical stability of lube oil

لتقدير ثبات المزلق فى ظروف الضغط المرتفع، يتم عمل اختبارات ميكانيكية مختلفة. أحد هذه الاختبارات هو "اختبار المزلق بأقصى ضغط للكرات الأربع (Four balls extreme pressure test)، الموضح فى الشكل رقم (77).



شكل رقم (77) اختبار ضغط الأربع كرات

فى هذا الاختبار يتم صب المزلق فى جهاز يحتوى أربع كرات حيث تكون الأربع كرات السفلى ثابتة، بينما الكرة العلوية تكون دوارة. يتم زيادة الحمل بالتدريج وسحب الكور وفحصها عند فترات معينة لتكوين الخدوش عليها..الخ. إذا كان المزلق مرضى عند الحمل المعطى، فإن كرات التحميل بعد الاختبار تخرج نظيفة. ولكن، فى حالة الزيادة المستمرة للحمل، فإن الحرارة المولدة تعمل على لحام الكرات معاً، ويصبح المزلق فاشل تماماً. لذلك، فإن هذا الاختبار يمكن من تعيين الحمل الذى يمكن حمله بأمان بواسطة المزلق.

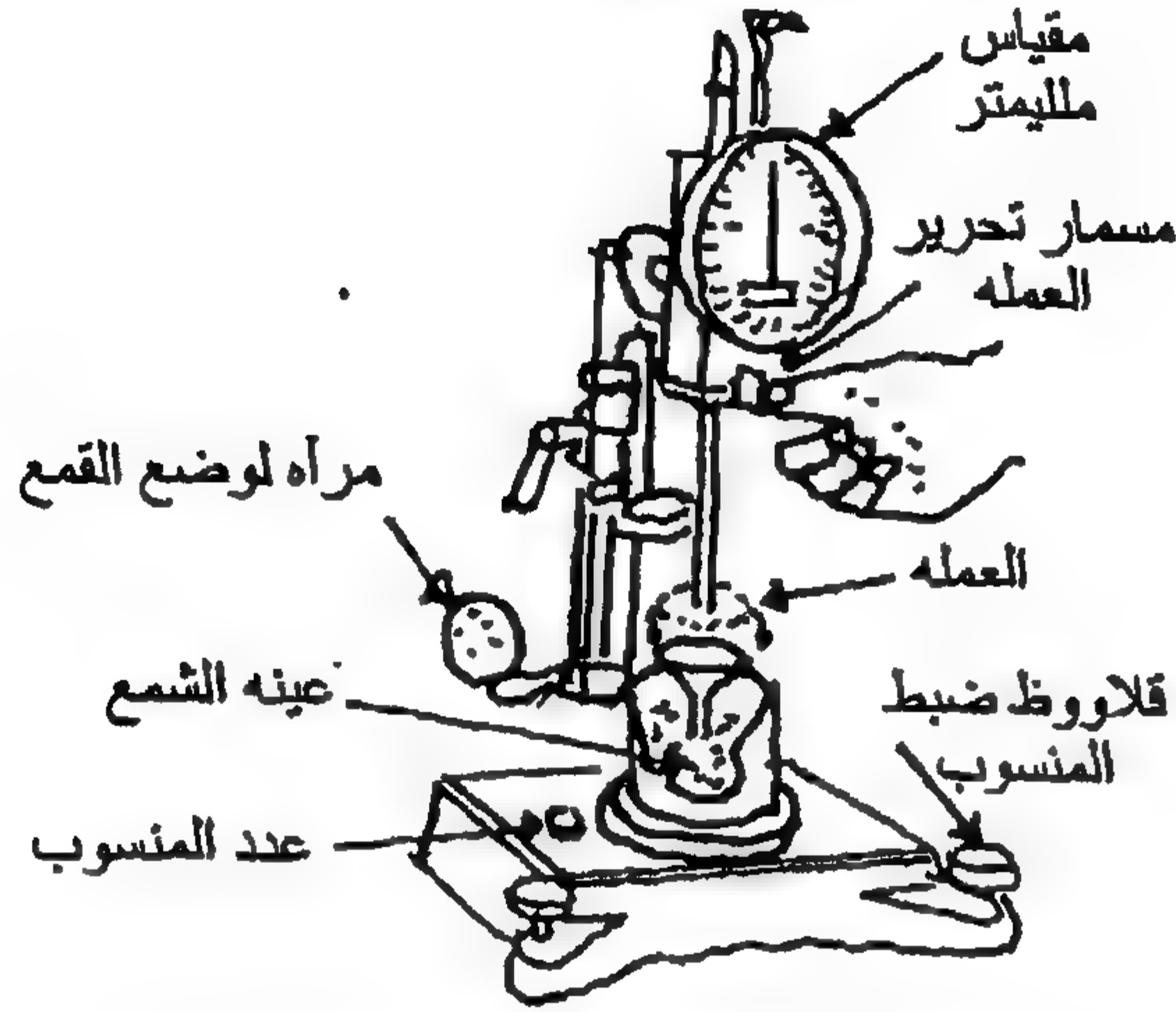
صفات الشحوم : (Properties of greases)

عند اختيار الشحوم لاستخدامات عملية فإن الاعتبارين ذوى الأهمية هما القوام ونقطة السقوط (Consistency and drop point).

القوام أو قيمة الخضوع:

القوام يقدر بالاختراق، والذي يعرف بأنه المسافة بجزء من عشرة مليمترا التى يخترقها القمع القياسى عمودياً نحو العينة تحت الظروف القياسية من الحمل، ودرجة

الحرارة والوقت. قيمة الحمل، ودرجة الحرارة الوقت تؤخذ على التوالى 150 جرام، 25م، 5 ثانية. قوام الشمع يتوقف على بناء والتفاعل الداخلى للعناصر الهلامية (Gelling Elements) فيه وإلى حد ما على لزوجة الزيت المستخدم. يتم تعيين القوام باستخدام جهاز قياس الاختراق "Penetrometer" الموضح فى الشكل رقم (78).



شكل رقم (78) جهاز قياس تماسك الشمع

يتكون جهاز قياس الاختراق من:

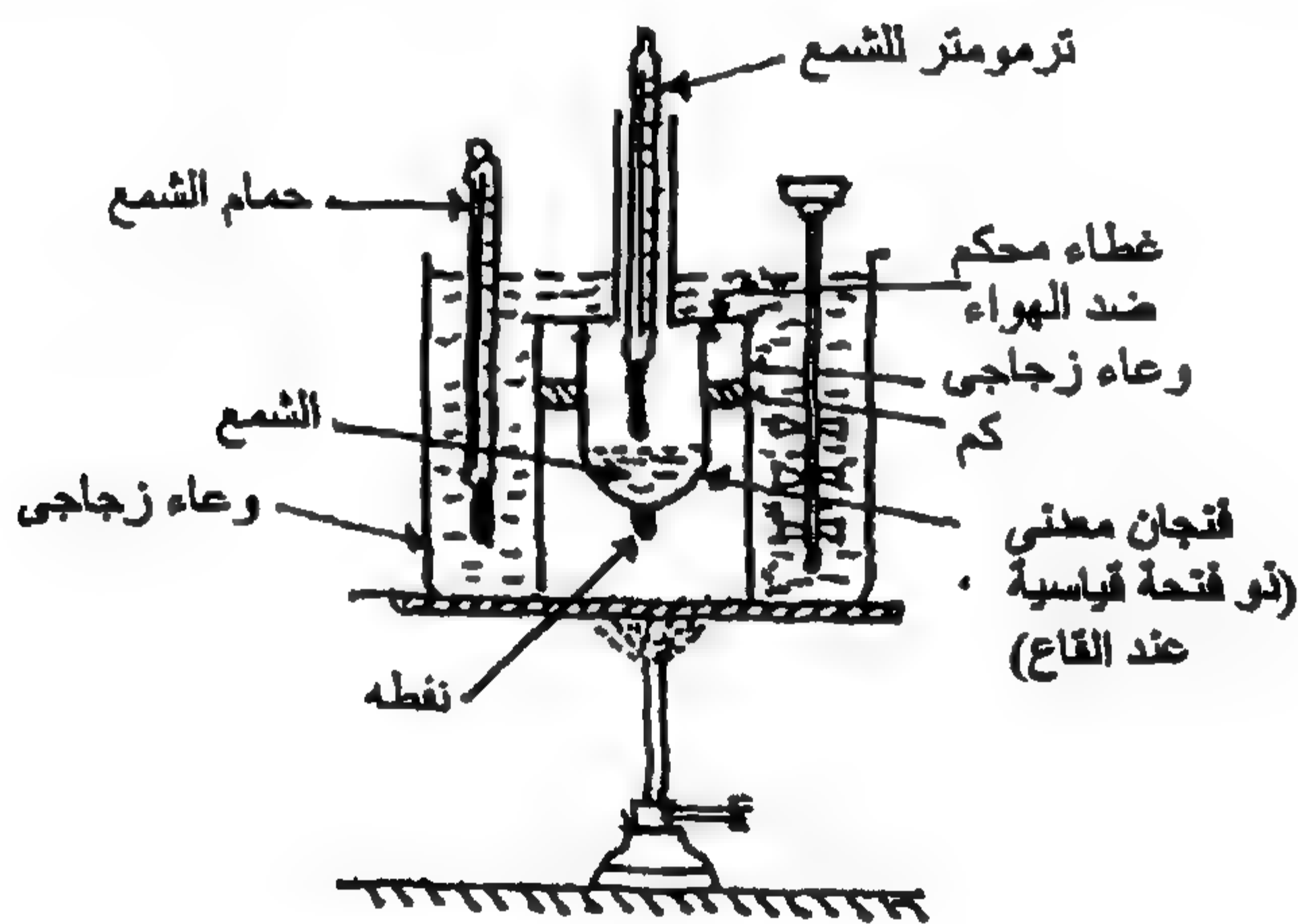
- قاعدة ثقيلة (من سبيكة الحديد الزهر) المزودة بفقاعة المنسوب الكحولية (spirit level)، قلاووظ ضبط المنسوب ومنضدة مستوية التى يوضع فوقها الصندوق الذى يحتوى على الشمع تحت الاختبار.
- الحامل الرأسى عبارة عن قضيب من الحديد مثبت فى القاعدة. على هذا توجد علامات ثقب صغير ضيق، التى يمكن تحريك الماسك حولها إلى أعلا وإلى أسفل. الماسك له قلاووظ الذى يمكن إحكامه فى أى من الثقوب.
- القرص المدرج الدائرى: الماسك يحمل القرص المدرج الدائرى المدرج بالمليمترات يتم تزويد القضيب بتجهيزه ميكانيكية لتوصيل أو فصل القضيب من قرص التدرج المستدير.
- القمع القياسى: قضيب القرص المدرج يزود عند طرفه السفلى بالقمع القياسى (وزنه 150 جرام).
- المرآة: يتم تزويد القضيب العمودى بمرآة قابلة للضبط لإزالة اختلاف المنظر (Parallax) عند إحكام وضع القمع ملتصقا مع سطح عينة الشمع.

الطريقة :

يتم ضبط المنسوب الأفقى للجهاز، تتم نظافة القمع ووضع عينة الشمع تحت الاختبار فى الصندوق الذى يوضع أسفل القمع. يتم ضبط ارتفاع القمع، بمساعدة المرأة، حيث طرف القمع يلمس العينة. القراءة الأولية للتدريج يتم تسجيلها. يتم عندئذ تحرير القمع لمدة خمس ثوان. وذلك بضغط زر معد لذلك. بعد خمس ثوان يتم تحرير زر الضغط وتسجيل القراءة النهائية للتدريج. الاختلاف بين القراءتين للتدريج تعطى الاختراق.

نقطة التسيل (السقوط) : (Drop point)

نقطة التسيل هى درجة الحرارة التى عندها تمر الشحومات من الحالة شبه الصلبة إلى الحالة السائلة. درجة الحرارة هذه الحدود العليا لدرجة الحرارة المناسبة لاستخدام الشحوم. الجهاز المستخدم لتعيين نقطة التسيل موضح فى الشكل رقم (79).



شكل رقم (79) جهاز نقطة السقوط

يتم وضع العينة فى فنجان معدنى، الذى له فتحة بمقياس عيارى عند القاع. يتم وضعه فى غلاف زجاجى ذو غطاء محكم. يتم كذلك إدخال ترمومتر فى الفنجان، بحيث تكون بصيلة الترمومتر فوق سطح عينة الشمع. المجموع يتم وضعه فى كأس زجاجى محتوياً على ماء ومزود بقلاب. يتم تسخين الكأس ببطء بمعدل 1°م كل دقيقة. مع ارتفاع درجة الحرارة تمر عينة الشمع من الحالة شبه الصلبة إلى حالة السيولة. درجة الحرارة التى عندها سقوط أول نقطة من الفتحة يتم تسجيلها كنقطة التسيل.

الفصل الثاني والعشرين

وقود قار الفحم Coal Tar Fuels

22

القار:

القار عبارة عن سائل لزج لونه ما بين الأسود والبني وله رائحة مميزة وينتج عند الكربنة للفحم بدرجة الحرارة المنخفضة أو المرتفعة لإنتاج الكوك.

القار المنتج أثناء كربنة الفحم عند درجة الحرارة المنخفضة (عند 600 - 700°م) يسمى قار درجة الحرارة المنخفضة والمنتج عند درجة الحرارة المرتفعة (1100 - 1200°م) يسمى قار درجة الحرارة المرتفعة.

قار درجة الحرارة المنخفضة:

إنتاجيته هي 10% من الفحم الجاف. لونه بني، وهو سائل زيتي ذو لزوجة منخفضة جداً، لذلك فإنه يتدفق بسرعة. وهو ذو طبيعة بارافينية. تحليله العادي هو:

$$C = 84\% , H = 8\% , S = 0.5\% , N, O = 7.5\%$$

وهو يحتوى على القليل جداً من الكربون الحر (3%)

قار درجة الحرارة المرتفعة:

هذا القار عبارة عن سائل كثيف له لزوجة مرتفعة ولونه أسود وله طبيعة أروماتية. يحتوى على كمية زائدة من المواد الأروماتية (Aromatics) المفيدة مثل:

Phenol, Naphthalene, creosote, Enthrane, Benzol. etc

محتواه من الكربون الحر مرتفع (5-10%) والإنتاجية أقل (3% من الفحم الجاف).

استعادة أو استخلاص القار : (Recovery of tar)

أثناء كربنة الفحم في فرن المنتج الجانبى للكوك، يتم فصل أبخرة القار الموجودة في غاز فرن الكوك بتبريدها باستخدام السائل النشارى الناتج من تكثيفها. القار المتبقى يتم فصله في المبرد الأولى ومرسب القار الإلكتروستاتيكي حيث تتم استعادة واستخلاص معظم القار الموجود في غاز فرن الكوك.

تقطير القار : (Distillation of tar)

القار يحتوى حوالى 1000 من المركبات الكيميائية. لذلك، ولإمكان استعادة بعض من تلك الكيماويات ولإنتاج وقود أفضل، فإنه يتم تقطير القار. الأجزاء الرئيسية للقار (التي تم استعادتها بالتقطير)، مكوناتها، الإنتاجية، مجالات الغليان هي كما فى الجدول التالى:

جدول (22/1) عن بيان أقسام القار

المكونات الرئيسية للأجزاء	الإنتاجية	مجال الغليان °م	الأقسام
Benzol, Naphtha, and phenol	%4-2	حتى 170 °م	زيت خفيف Light oil
Phenol, Naphthalene, and pyridine	%7-5	170 - 230 °م	زيت متوسط (زيت الفينيك) Middle (or carbolic oil)
Naphthalene and creosote oil	%25-15	230 - 270 °م	زيت ثقيل (كريوزوت) Heavy oil or creosote
Anthracene and wash oil	%17-14	270 - 350 °م	زيت الانثرائين Anthracene oil
	%70-60	متخلفات	الزفت أو القطران Pitch

استخدام القار :

يستخدم القار كوقود للأفران. قيمته الحرارية قد تكون 8500 كيلو كالورى/كيلو جرام. استخدام القار الخام كوقود له العديد من السلبيات:

- وجود المكونات المتطايرة التى تفقد عند التخزين والتى تزيد من مخاطر الحريق.
- وجود الماء فى القار الذى يقلل من القيمة الحرارية، ويسبب التآكل، عدم انتظام حرقه.
- وجود ملوثات صلبة مثل تراب الكوك الذى يمكن أن يسبب الانسداد للمواقد ولخطوط المواسير.

بجانب حقيقة أن القار هو مخزن للكيماويات فإن استخدامه مباشرة كوقود تتم إعاقته. كذلك فإن قار الفحم يستخدم كمادة رباط لقوالب الفحم وفى عمليات إنشاء الطرق.

وقود قار الفحم:

وقود قار الفحم هو الوقود السائل الناتج عن خلط مختلف منتجات تقطير القار (الأجزاء). رغم أن المنتجات المختلفة لتقطير الفحم تحتوى على كيماويات ثمينة، إلا أن

الطلب عليها محدود، لذلك فإن أجزاء كبيرة من القار يتم تحضيرها إلى سلسلة من وقود قار الفحم ستة أنواع من وقود قار الفحم يتم تحضيرها كالاتى:

- | | |
|-------------------------|------------------------|
| أ- وقود قار الفحم 50. | ب- وقود قار الفحم 100. |
| ج- وقود قار الفحم 200. | د- وقود قار الفحم 250. |
| هـ- وقود قار الفحم 300. | و- وقود قار الفحم 350. |

الرقم يبين درجة الحرارة فهرنهايت التى يتم عندها التسخين المسبق للوقود. لخفض لزوجته (حتى أقصى 25 سنتى بويز) ليكون مناسباً للترزيز خلال الموقد. فمثلاً، وقود قار الفحم 200 يعنى الوقود الذى يلزم تسخينه المسبق عند 200 درجة فهرنهايت لخفض لزوجته لتحقيق سلاسة فى الترزيز. وقود قار الفحم 50 لا يحتاج لأى تسخين مسبق.

وقود قار الفحم 50 وقار الفحم 100 هو خليط من زيت الفنيك (Carbolic oil) وزيت الكريوسوت (Creosote) وهو الزيت المستخدم لمعالجة الخشب وزيت الأنثرائين (Anthracene) وهم من أقسام تقطير القار. ولكن قار 200، قار 250، قار 300 فهي خليط من زيت الكريوسوت وزيت الأنثرائين ومخلفات الزفت (Pitch).

قار 400 ليس إلا لمخلفات من الزفت الطرى المتوسط الذى له درجة ليونه من 70-80 م. هذا الزفت يمكن طحنه واستخدامه كوقود مطحون فى الفرن. كذلك يستخدم هذا الزفت فى طلاء الأسقف كعازل وخطوط المواسير للحماية من التآكل. الزفت اللين الذى له درجة حرارة ليونة 30 م يمكن استخدامه كوقود سائل بعد تسخينه المسبق. طبيعى يزداد المحتوى من الكربون ويقل المحتوى من الهيدروجين والأكسجين فى التسلسل من قار 50 إلى قار 400. نسبة الكربون إلى الهيدروجين تزداد من 11 إلى 16.5 فى هذا التسلسل.

استخدام وقود قار الفحم :

يسبب المحتوى المنخفض من الكبريت وانبعاث اللهب العالى، فإنه يعتبر واحداً من الوقود المثالى للأفران الميتاليرجية. فهو يستخدم فى توليد الطاقة، وفى الأفران الدوارة وفى وحدات الأسمنت وأفران صهر الزجاج.

خواص وقود قار الفحم جدول (22/2)

300	250	200	150	100	50	الخواص / الأنواع
8750 إلى 9050	8900 إلى 9200	9000 إلى 9300	9000 إلى 9450	9150 إلى 9750	9150 إلى 9750	القيمة الحرارية كيلو كالوري/كجرام
0.5	0.5	1	1	1	1	المحتوى من الماء نسبة % بالحجم الأقصى
0.2	0.2	0.1	0.1	-	-	المحتوى من الرماد نسبة % بالوزن
75.8	33.38	-	-	-	-	نقطة الليونة م
-	-	-	1000 إلى 1500	100	60	لزوجة ريدوود رقم (1) (ثوان)
65 <	65 <	65 <	65 <	65 <	65 < م	نقطة الوميض (Flash point)
1 >	1 >	1 >	1 >	1 >	1 >	المحتوى من الكبريت بالوزن %

خليط الزفت - الكريزوت (PCM) Pitch - Cresote mixture

هذا الوقود السائل هو أساس خليط من الزفت الطري والكريزوت وهو وقود مثل زيت الوقود (Fuel oil). وفي الواقع فإن هذا الوقود ليس إلا وقود قار الفحم 200. هذا الوقود هو وقود قار الفحم المحبب.

تحليل وخواص خليط الزفت - الكريزوت:

$$C = 90\%, H = 6\%, N = 1\%, S = 0.5\%, O = 2.5\%$$

الجاذبية النوعية = 1.1. اللزوجة عند 20 م ريدوود = 6000 ثانية. نقطة الوميض = 65 م، القيمة الحرارية الصافية = 9000 كيلو كالوري/كجرام هذا الوقود مناسب للأفران الميتاليرجية حيث يكون المطلوب انخفاض الكبريت والأنبعاثية العالية (High Emissivity).

خواص الاحتراق لوقود قار الفحم :

- القيمة الحرارية لكل أنواع وقود الفحم أقل من المقابل من زيوت وقود البترول.
- متوسط نسبة الكربون إلى الهيدروجين هو 14:1 مقارنة بنسبة 6:1 لزيوت وقود البترول. لذلك فإن وقود قار الفحم يحترق بلهب مضئ الذي له معامل انبعاثية مرتفع (0.6 - 0.9).

- ارتفاع معامل الانبعاثية للهب ينتج عنه زيادة الانتقال الحرارى بالإشعاع طبقاً للأتى:

$$Q = CE (T_1^4 - T_2^4)$$

حيث :

Q = معدل الانتقال الحرارى للإشعاع كيلو كالورى/ الساعة × متر مربع.

C = ثابت (Stefan-Boltzman) 17.23×10^{-10} .

E = معامل الانبعاثية ما بين 0.1 إلى 0.9.

T_1 = درجة حرارة اللهب لوقود قار الفحم.

T_2 = درجة حرارة المادة الجارى تسخينها.

- ارتفاع معامل الانبعاثية يدل ضمناً على ارتفاع معدل الانتقال الحرارى بما ينتج عنه ارتفاع الكفاءة الحرارية للفرن. ارتفاع معدل الانتقال الحرارى يعنى قلة الوقت اللازم لتسخين المادة أى ارتفاع معدل الإنتاج للفرن.

- وقود قار الفحم المنتج من كربنة القار عند درجة الحرارة المرتفعة يكون ذو طبيعة أروماتية مقارنة بالبناء البارافينى لزيوت الوقود. نظراً لأن معامل الانبعاثية للهيدروكربونات الأروماتية أعلا من البارافينية بنسبة 25% فإن الأروماتية لها معامل انبعاثية أعلا وبالتالي معدل انتقال حرارى بالإشعاع أعلا. لذلك، فإن الاستهلاك من وقود قار الفحم بالكيلو جرام يكون أقل بنسبة 10% لنفس حمل التسخين فى فرن ذلك رغم أن قيمته الحرارية أقل بنسبة 10% عن وقود زيت البترول.

- محتوى وقود قار الفحم من الكبريت أقل من المقابل من وقود زيت البترول بنسبة تقل عن 0.5% الذى يحتوى على 4%. هذا يجعله مناسباً لتسخين الأفران الميثاليرجية مثل فرن المجرمة المكشوفة، حفرة النقع، فرن إعادة التسخين، فرن التلدين.. الخ. ذلك لأن كبريت وقود زيت البترول يسبب قصافة للصلب والتشقق السطحى أثناء الدرفلة (خاصة الدرفلة على البارد لسبائك الصلب) عند تلوث مشغولات الصلب بالكبريت.

- وقود قار الفحم الأخف يمكن ترزيهه مثل زيت وقود البترول. ولكن وقود قار الفحم الأثقل يكون من الصعب ترزيهه. يستخدم البخار أو الهواء المضغوط

لترزيز الوقود. خليط من البخار والهواء المضغوط هو الأكثر تأثيراً حيث يعطى لهب قصير لامع بمعدل إطلاق حرارة مرتفع.

- يسبب انخفاض نسبة الهيدروجين (حتى 6%) في وقود قار الفحم مقارنة بـ 12% في وقود الزيت، فإن الفرق ما بين القيمة الحرارية الكلية والصلافية (Gross and Net) يكون أقل (حتى 325 كيلو كالورى/كجرام) لوقود قار الفحم مقارنة بـ 625 كيلو كالورى/كجرام لوقود الزيت. بسبب قلة الفرق فإن الفقد الحرارى يسبب الهيدروجين في الوقود يكون أقل كثيراً في حالة وقود قار الفحم مقارنة بوقود زيت البترول.
- متطلبات الهواء النظرية لحرق وقود قار الفحم أقل قليلاً من تلك لوقود الزيت، بالتالى فإن حجم الغاز العادم الذى يتم توليده عند الحرق يكون أقل.
- نقطة التغييم (Dew point) للغاز العادم الناتج عن احتراق وقود قار الفحم تكون أقل مقارنة لتلك لوقود الزيت. لذلك فإنه من الممكن زيادة الفقد الحرارى من الغاز العادم فى حالة وقود قار الفحم مقارنة بوقود الزيت.
- الحرارة النوعية لوقود قار الفحم هو 0.3 - 0.4 كيلو كالورى/كجرام⁵م. الحرارة النوعية العالية تحسن من إمكانية تبريد الوقود (بمعدل الانتقال العالى للحرارة) ويقلل من مساحة الانتقال الحرارى.
- القيمة الحرارية لوقود قار الفحم (هى 9000 كيلو كالورى/كجرام) أقل من تلك لوقود الزيت المقابل (1000 كيلو كالورى/كجرام).

الفصل الثالث والعشرين

مقدار عدم الخبط للوقود السائل

23

الخبط Knock :

عند حدوث الاحتراق السريع جداً أو المتقطع داخل غرفة الاحتراق لمحرك الاحتراق الداخلي، عندئذ يوجد نوع من صوت الخشخشه من غرفة الاحتراق (بسبب عدم انتظام وأحكام الاحتراق) وهذا هو الذى يسمى خبط أو انفجار.

أسباب الخبط:

الخبط فى محركات البنزين والديزل يكون لأسباب مختلفة. فى حالة محركات البنزين (الجازولين)، فإن المكربن (الذى يقوم بخلط الوقود مع الهواء) يقوم بإمداد خليط الوقود والهواء إلى غرفة الاحتراق التى يتم إشعالها بشرارة من شمعة إشعال المنتجة للشرر. إذا كان الجزء الأول من الوقود يحترق بطريقة عادية والجزء الأخير يحترق لحظياً، عندئذ يحدث عدم توازن فى عزوم الضغط والذى يسبب الضغط أو الموجة الصدمية فى غرفة الاحتراق بما ينتج عنه الخبط. وهذه هى خاصية مكونات الجازولين (البنزين).

السبب الآخر هو الحرق المسبق للبنزين قبل حدوث انتظام الشرر. يحدث ذلك عند ارتفاع نسبة الضغط (التى هى نسبة حجم الأسطوانة عند نهاية شوط السحب إلى حجم الأسطوانة عند نهاية شوط الضغط). والذى يزيد درجة حرارة خليط الوقود الهواء فى غرفة الاحتراق إلى درجة أعلا من نقطة الاحتراق حتى قبل حدوث الشرر. لذلك، فإن الوقود يحترق قبل حدوث الشرر. هذا الحرق المسبق للوقود يسبب عدم انتظام وثبات الحرق بما ينتج عنه خبط فى المحرك.

فى حالة محرك الديزل (محرك الضغط الاحتراق) لا توجد شمعة إشعال لإحداث الشرر، حيث يبدأ الاحتراق بزيادة درجة حرارة الهواء بالضغط داخل غرفة الاحتراق بمكبس لحين الوصول إلى درجة حرارة الاشتعال.

فى محركات الديزل، بمجرد حقن الوقود فى غرفة الاحتراق، فإنه يحترق فوراً. فإذا لم يحترق فوراً أى إذا كان هناك تأخير فى الحرق، عندئذ يتم تراكم كميات زائدة

أهمية العدد الأوكتيني:

ارتفاع العدد الأوكتيني للبنزين يعنى كفاءة أعلا وزيادة الخرج لقدرة المحرك. لذلك فإنه كلما كان العدد الأوكتيني مرتفعاً كلما كان الوقود أفضل.

حدود العدد الأوكتيني كدليل ومرشد:

استعداد وقود البنزين للخطب يتوقف ليس فقط على رقمه الأوكتيني ولكن يتوقف كذلك على تصميم وتشغيل المحرك. لذلك فإن العدد الأوكتيني للجازولين هو ببساطة عدد تجريبي وليس له علاقة للخطب الحقيقى فى محرك السيارة.

وسائل تحسين العدد الأوكتيني :

تتم زيادة العدد الأوكتيني للبنزين بإضافة بعض المركبات له. أهم تلك الإضافات هو تترا إيثيل الرصاص (TEL-Tetra Eghyl Lead) الكمية التى تضاف هى 3.6 سم³/الجالون من الوقود، 5.6 سم³/الجالون لبنزين الطائرات. هذه المادة (TEL) شديدة السمية، لذلك فإن البنزين المحتوى على (TEL) يكون دائماً ملون للتعرف عليه وتأمين التعامل معه.

استخدام البنزين ذو عدد أوكتيني عالى يكون ضرورياً لتجنب الخطب لكنه ليس مفيداً باستمرار ذلك لأنه ذو حساسية عالية للاشتعال المسبق وتكوين مادة صمغية عند التخزين.

مميزات عدد الأوكتين العالى للبنزين:

مع زيادة العدد الأوكتيني من 87 إلى 100، فإن سرعة السير المطرد (Cruising speed) (التي تعتبر ذات أهمية شديدة للطائرات) تزداد بنسبة 25 كيلو فى الساعة. توجد زيادة فى سرعة الصعود بنسبة 80% وزيادة أقصى ارتفاع يمكن الحصول عليه من 8000 إلى 1100 متر. مسافة الإقلاع المطلوبة تقل من 800 إلى 600 متر ويزداد الحمل الآجر (Pay load) 2 طن. تلك كلها ذات أهمية كبيرة للطائرات.

مقدار عدم الخبط : Anti-knocking value

مقدار عدم الخبط للهيدروكربونات الموجودة فى البنزين يزداد مع زيادة الدمج للجزئيات، البناء الحلقى والرباط المزدوج (Double Bond). لذلك فإن البيوتين (Butane) له عدد أوكتين 90 بينما الهبتين (Heptane) له صفر. مقدار عدم الخبط أى الرقم الأوكتيني يزداد طبقاً للتسلسل الآتى:

Paraffins → Olefins → Naphthenes → Iso-paraffins → Aromatics

هذا يعنى أن المواد الأروماتية لها أعلا مقدار عدم الخبط بينما البارافينات لها أدنى مقدار عدم الخبط (أى العدد الأوكتينى). لذلك فإن وجود أقصى كمية من المواد الأروماتية وأدنى كمية من البارافينات يكون مطلوباً فى البنزين. فى حالة البارافينات والأوليفينز فإن مقدار عدم الخبط (أى الرقم الأوكتينى) يقل مع زيادة طول التسلسل. فى حالة النفثينز (Naphthenes) فإن كبر حجم الحلقة وطول التسلسل الجانبى يعنى قلة مقدار عدم الخبط.

العدد السيتينى: (Cetane number)

العدد السيتينى هو مقياس الخبط فى محرك الديزل. سيتين ($C_{16}H_{34}$) له تأخير احتراق قصير جداً، لذلك فإن عدده السيتينى أخذ ليكون 100، بينما ألفا ميثيل نفتالين (Alpha Methyl Naphthalene- $C_{11}H_{10}$) له تأخير حرق كبير جداً وبذلك يكون رقمه السيتينى هو صفراً.

العدد السيتينى للديزل يعرف بأنه نسبة السيتين (بالحجم) فى خليط من السيتين وألفا ميثيل نفتالين الذى له نفس تأخير الحرق مثل وقود الديزل تحت الاختبار.

مقادير العدد السيتينى للديزل:

العدد السيتينى لوقود الديزل منخفض السرعة ومتوسط السرعة وعالى السرعة هو 25، 35، 45 على التوالى.

العدد السيتينى للديزل يمكن زيادته بإضافات مثل Ethyl nitrate acetone peroxide.

العدد السيتينى يزداد طبقاً للتسلسل الآتى:

Aromatics → iso-Paraffins → Naphthenes → Olefins → Paraffins

بينما العدد الأوكتينى يقل طبقاً لذلك التسلسل. لذلك فإن الزيت ذو العدد الأوكتينى المرتفع له عدد سيتين منخفض والعكس صحيح. لهذا نرى أن خام البترول الذى يعطى بنزين ذو عدد أوكتينى مرتفع يعطى وقود ديزل ذو عدد سيتينى منخفض.

وقود المحركات من الزيت الخام : (Motorfuel from crude oil)

النوعين ذوى الأهمية من الوقود الذى يتم إنتاجهما من زيت البترول هما الجازولين (بنزين السيارات) والديزل. الاسم التجارى للجازولين هو (Petrol).

إنتاج الجازولين من الزيت الخام:

- ينتج الجازولين (بنزين السيارات) من خام زيت البترول بالعمليات التالية:
- تقطير الزيت الخام (منتجاً جازولين التقطير الأولى البسيط بدون تكسير) Straight run distillation
- تكسير زيت الوقود (المازوت) المنتج من الزيت الخام لإنتاج الجازولين (Cracked Gasoline).
- الكلة وبلمرة (Alkylation and polymerization) لغازات التكسير التي تنتج أثناء تقطير زيت البترول الخام.
- تحسين (Reforming) الجازولين الثقيل والنافثا (Naphtha) لإنتاج الجازولين المحسن.
- تكثيف الغاز الطبيعي لإنتاج الجازولين الطبيعي الذي يسمى جازولين رأس الأنبوب (Casing Head Gasoline).
- الجازولين المنتج بتقطير زيت البترول الخام الذي يسمى جازولين رأس الأنبوب الذي يكون 20% من الزيت الخام وله عدد أوكتينى من 55-60.
- الجازولين المنتج بتكسير المازوت الثقيل (Heavy fuel oil) عند درجة حرارة مرتفعة وضغط عالى يسمى جازولين التكسير (Cracked Gasoline) وله عدد أوكتينى 90.
- غازات التكسير المنتجة أثناء التقطير لخام البترول يتم تعرضها لبعض العمليات الإضافية مثل البلمرة (حيث الجازولين المنتج فى هذه الحالة يسمى بوليمر الجازولين (Polymer Gasoline)، والألكلة والأزمرة (Alkylation and Isomerisation) لإنتاج عدد أوكتينى عالى للجازولين (من 90 إلى 98).
- عملية الإصلاح (Reforming) للجازولين الثقيل والنافثا تنتج جازولين محسن له عدد أوكتينى عالى (90-98)
- توجد طرق أخرى تسمى التكسير الهيدروجينى والتحسين الهيدروجينى (Hydro cracking and hydro reforming) للأجزاء الثقيلة من خام زيت البترول لإنتاج نوعية متميزة من الجازولين له عدد أوكتين مرتفع.

متطلبات الجازولين الجيد: Requisites of Good Gasoline

- يجب أن يكون رقمه الأوكتينى عالى لتحقيق قوة زائدة عند نسبة ضغط أعلا بدون خبط.

الفصل الثالث والعشرين كيمياء الوقود الحفري

- يجب أن يكون محكم البخار (Volatility) وضغط البخار. ضغط البخار المنخفض جداً للجازولين يسبب بدء المشاكل في المحرك بينما ضغط البخار العالى يسبب انسداد البخار لخطوط المواسير.
- يجب أن تكون قيمته الحرارية مرتفعة لزيادة الكفاءة. القيمة الحرارية للجازولين هي من 10000 إلى 10500 كيلو كالورى/ كجرام.
- نقطة تجمده يجب أن تكون منخفضة لتجنب الانسداد لخطوط مواسير وقود الطائرات عند الارتفاعات العالية حيث تكون درجة الحرارة منخفضة وكذلك للمحركات التى تعمل أثناء الفصول الباردة.
- يجب أن تخلو من المواد المكونة للاحتكاك والعدوانية والصمغ والتى تكون برى وتآكل وانسداد لخطوط الوقود، بانقعات المكربن..الخ.
- يجب أن يكون له أفضل نقطة وميض (Flash point) لسهولة تحضير المحرك وتجنب الانفجار ومخاطر الحريق.

جدول (23/1) مواصفات جازولين المحرك

المواصفات	لوكتين 79	اوكتين 83	اوكتين 93
اللون، بالملاحظة البصرية	برتقالى	برتقالى	احمر
العدد الأوكتينى (الأدنى)	79	83	93
محتوى الرصاص (كرصاص بالجرام/لتر) الأقصى	0.42	0.56	0.8
التقطير : أ- نقطة الغليان الأولية	-		
ب- الاستعادة حتى 70 م، النسبة بالحجم (الأدنى)	10	10	10
ج- الاستعادة حتى 125 م النسبة بالحجم (الأدنى)	50	50	50
هـ- الاستعادة عند 180 م النسبة بالحجم (الأدنى)	90	90	90
نقطة الغليان النهائية 5م (الأقصى)	215	215	215
نسبة المتبقى بالحجم (الأقصى)	2	2	2
ضغط البخار (Reid) عند 38 م كجرام/سم ² (أقصى)	0.7	0.7	0.7
الكبريت للنسبة بالوزن (أقصى)	0.25	0.25	0.25
المخلفات عند التبخير ملجرام/200سم ³ (أقصى)	4	4	4
الثبات ضد الأكسدة بالدقائق (أدنى)	360	360	360
تآكل شريط النحاس فى 3 ساعات عند 50 م	ليس أسوأ من واحد		ليس أسوأ من واحد
الكثافة عند 15 م	-		غير محددة ولكن يتم تسجيلها

تنقية الجازولين : (Refining of petrol)

تتم تنقية الجازولين الخام بالمعالجة بحامض الكبريتيك لإزالة مركبات الكبريت الموجودة فيه (هذه العملية تسمى تحلية الجازولين). يتم عندئذ مروره خلال طبقة من تراب القصار (Fuller's Earth) لإزالة اللون، الذي يرجع إلى وجود المادة الصمغية فيه. أخيراً يتم طرد الغازات المذابة فيه بعملية تسمى التثبيت (Stabilization). يتم إضافة تترا إيثيل الرصاص أو أى إضافات أخرى مطلوبة لزيادة الرقم الأوكتيني (فى حالة الحاجة إليه) أو لإعاقة تكوين المواد الصمغية قبل إعداد الجازولين للاستخدام.

الديزل : (Diesel)

الديزل هو منتج التقطير من خام البترول (بدون تكسير) الذى يتم الحصول عليه ما بين الكيروسين وزيت التزليق. الديزل المنتج من الخام البارافيني هو الأكثر مناسبة حيث الكم المرتفع من البارافين الموجود فيه يزيد من رقمه السيكتيني. كذلك ينتج الديزل بتكسير زيت الوقود الثقيل (المازوت)، وبالتقطير عند التفريغ (Vacuum) لمتخلفات التقطير الجوى.

متطلبات الديزل الجيد : (Requisites of good diesel)

- يجب أن يكون له عدد سيتين عالى.
- يجب أن يحتوى على كمية قليلة جداً من الكبريت، الرماد ومنتجات الكربون بحيث يكون التآكل الناتج عن التراكبات العضوية وبرى المحرك عند أدناه.
- قيمته الحرارية يجب أن تكون عالية.
- نقطة الوميض يجب أن لا تقل عن 65°م لتجنب مخاطر الحريق والانفجار.
- يجب أن يكون له نقطة تجمد منخفضة جداً بحيث يمكن استخدامه بنجاح كوقود للمحركات النفاثة (Jet fuel) بعد الخلط مع الكيروسين أو النافثا.
- وقود الديزل للاستخدامات البحرية يجب أن يكون له نقطة وميض 66°م كحد أدنى، رقم سيتين 45 كحد أدنى.

زيوت الوقود من البترول : (Fuel oils from petroleum)

زيوت الوقود هى الأجزاء المقطرة بين زيت التزليق والبيتومين. زيت الوقود الثقيل يتم تكسيره حرارياً عند ضغط مرتفع ودرجة حرارة عالية (العملية تسمى خفض اللزوجة Visbreaking) وذلك لخفض اللزوجة قبل الاستخدام كزيت وقود. أحياناً يتم

خلط زيت الوقود مع النافثا وزيت الغاز السولار (Gas oil) وزيت الوقود الخفيف (المازوت) لتحسين إمكانيات التزيز خلال المواقف.

تحليل زيت الوقود : (Fuel oil)

C = 86% ، H₂ = 12% ، S = 1% ، ماء = 0.6% ، رواسب = 0.4%.

مواصفات زيت الوقود :

القيمة الحرارية = 9200 كيلو كالورى/كجرام.

الجاذبية النوعية عند 25°م = 0.9

نقطة الوميض - 75°م

درجة حرارة اللهب النظرية = 1900°م

أقصى درجة حرارة تجمد = 15°م

درجة حرارة التزيز = 125 - 140°م

معامل الانبعاث = 0.5 - 0.7 (Emissivity factor)

خواص الاحتراق لزيت الوقود:

- يحدث احتراق زيت الوقود أولاً فى الحالة التجارية لذلك فإن التزيز يجب أن يكون كافياً لبدء الاحتراق.

- فى حالة زيت الوقود الثقيل، يحدث تكسير للهيدروكربونات عند سطح نقاط الزيت منتجاً انطلاق جسيمات الكربون التى تحترق بلهب لامع له معامل انبعاثية مرتفع، وبالتالي ارتفاع الانتقال للإشعاع الحرارى.

- زيادة المحتوى من المواد الأروماتية لزيت الوقود أى زيادة نسبة الكربون إلى الهيدروجين، تحقق زيادة لمعان اللهب وزيادة معامل الانبعاثية.

- يلزم حوالى 15 كيلو جرام من الهواء لكل كيلو جرام من زيت الوقود للاحتراق الكامل مع القليل من الهواء الزائد بحوالى 10% فقط.

- شكل وحجم اللهب يؤثر على الكفاءة الحرارية. أفضل لهب يمكن أن ينتج مع زيت وقود بالموقد المناسب وإحكام حرق الهواء.

- مع 10% زيادة فى الهواء (السابق تسخينه إلى 200°م)، فإن درجة حرارة اللهب الناتجة من زيت الوقود هى حوالى 1700°م والتى سوف تشع طاقة بمعدل 100000 كيلو كالورى/المتر المكعب لحجم الاحتراق (e = 0.5).

• زيادة كمية الكبريت الموجودة في زيت الوقود تؤدي إلى ارتفاع نقطة التغييم (حتى 160 م) للغاز العادم. لذلك، فإن الغاز العادم الخارج من المدخنة لا يمكن تبريده إلى أقل من درجة الحرارة هذه وإلا فإن كلا من SO_3 , SO_2 الموجودين فيه سوف يتكثفا محدثين تآكلاً لأجزاء الغلاية، وريش مروحة الدفع وحراريات المدخنة.. الخ. كلا من الصوديوم والفناديوم في رماد الزيت يسببان التآكل كما يتم ترسيبهما على الأجزاء الساخنة للغلايات.

الفصل الرابع والعشرين

الوقود السائل من الفحم

بالهدرجة / السيولة

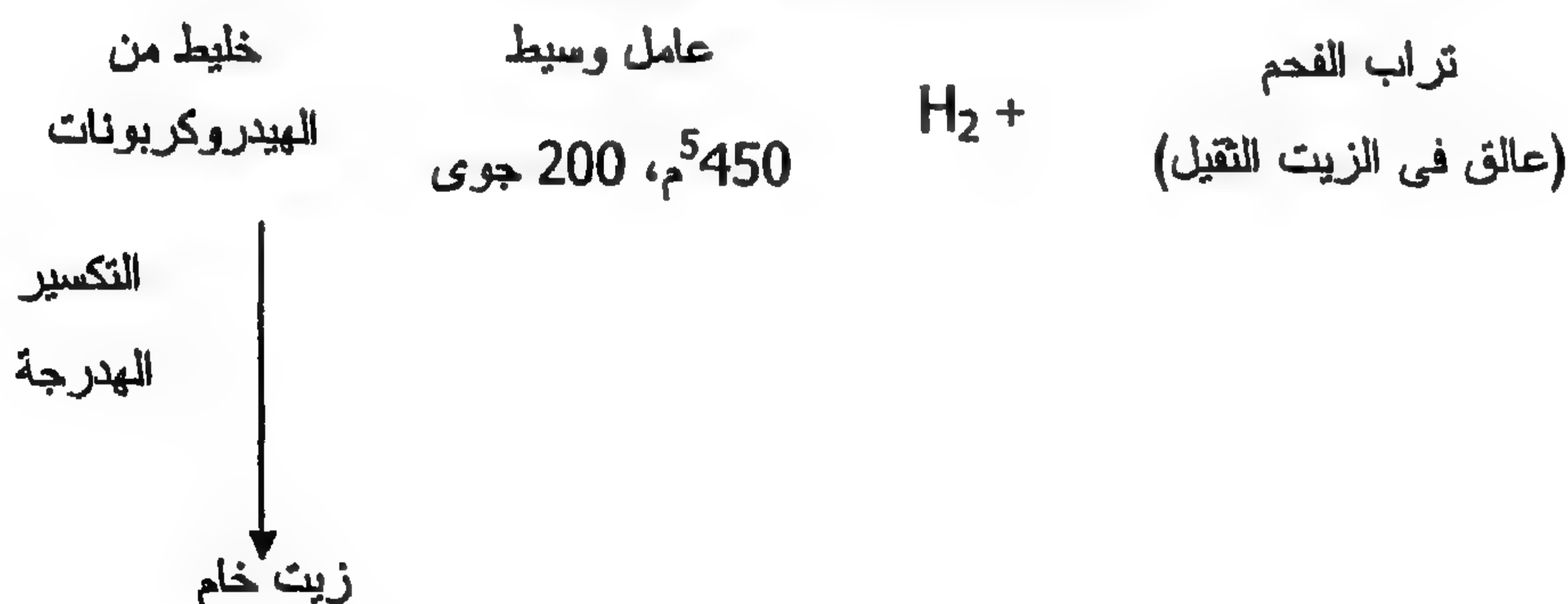
Liquid fuels from coal by hydrogenation/liquidification:

24

الوقود المصنع مثل الجازولين، الديزل، المازوت يمكن إنتاجه بالهدرجة الإتلافية للفحم (Bergius process) وتسييل الفحم (Fischer – Iropsch).

طريقة الهدرجة الإتلافية للفحم : (Bergius process)

هذه الطريقة تم ابتكارها بواسطة بير جيس فى ألمانيا خلال الحرب العالمية الأولى. فى هذه الطريقة استخدم الفحم كمادة خام الذى هو خليط من المركبات العضوية المعقدة ذات الوزن الجزيئى العالى الذى يفتقر إلى الهيدروجين. عملياً، الفحم فى شكل المسحوق يتم إعداده فى شكل عجينة بالزيت الثقيل أوقار الفحم ثم يضاف عامل وسيط مكوناً من مركب عضوى من القصدير. عجينة الفحم مع العامل الوسيط يتم تحضيرهما ثم ضخهما إلى المحول (Converter) حيث يتم التسخين إلى 400-500 °م تحت ضغط 200-250 جوى فى وجود الهيدروجين.



تحدث الهدرجة لتكوين مركبات أعلا مركزه التى تحدث لها عمليات تكسير وهدرجة لإنتاج خليط من الألكينز (Alkanes). لذلك فإن الأبخرة التى تخرج من المحلول عند التكثيف تعطى زيت خام أو زيت البترول الصناعى. الزيت الخام يتم

تجزئته بالتقطير (Fractionally Distilled) لإنتاج (1) الجازولين (2) زيت متوسط، (3) زيت ثقيل.

يتم إعادة هدرجة الزيت المتوسط في المجال الغازي في وجود عامل وسيط صلب لإعطاء جازولين أكثر. في الواقع تصنع الزيت المتوسط يعطى أربع أضعاف الجازولين المنتج من الهدرجة الأولية للفحم. يتم استخراج الزيت الثقيل ثانياً في عمل عجينة باستخدام تراب الفحم الطازج. واحد طن من الفحم ينتج 140 جالون من الجازولين طبقاً للمعالجة السابقة.

طريقة فشر ترويش: Fisher Tropsh process

هذه الطريقة تم ابتكارها في ألمانيا في عام 1925، المادة الخام هي الكوك الساخن الذي يتم تحويله إلى خليط من أول أكسيد الكربون والهيدروجين بتمرير البخار فوق الكوك الأحمر الساخن (تفاعل غاز الماء)

$$1200^{\circ}\text{C}$$



يتم إزالة أول أكسيد الكربون من جزء من غاز الماء بتحويله إلى ثاني أكسيد الكربون الذي يتم إنتاجه بمرور غاز الماء مع البخار الزائد على أكسيد الحديد (المختزل) كعامل وسيط وذلك عند 450°م.



ثاني أكسيد الكربون المتبقى يتم إزالته ثانياً بالامتصاص في محلول (Ammoniacal cuprous formate). الهيدروجين المنتج يتم خلطه مع باقى غاز الماء بنسبة تصنيع الغاز أى الهيدروجين وأول أكسيد الكربون بنسبة 2:1. يتم تمرير الغاز المصنع عند الضغط الجوى فوق عامل وسيط من (Cobalt-thorium oxide) على تراب نقاعى دياتومى (Kieselguhr) عند 180 - 200°م. نواتج التفاعل تكون غالباً من البارافينات ذات التسلسل المستقيم (Straight chain paraffins)، والأوليفينز (Olefins) حيث يمكن تمثيل تفاعل التكوين كالاتى:



(n-paraffins)



غاز مخلوق

Olefins

الغازات والأبخرة التي تترك وعاء التفاعل يتم مرورها خلال مكثفات تعمل بتبريد الماء، حيث يتم تكثيف الأبخرة. من خليط الغازات المتبقى، يتم الحصول على (Propane) , (Butanes) بالامتصاص في الكربون المنشط (يتم إعادة التنشيط بالبخر). عند تقطير السائل للتجزئة فإنه ينتج كحول محرك متدنى النوعية، زيت ديزل عالي النوعية، زيت ثقيل ومواد شمعية.

الملوثات الرئيسية في تخليق الغاز (المطلوب في طريقة فيشر تروبش) هي آثار سلفيد الهيدروجين (H_2S) أو السلفيدات العضوية وأول أكسيد الكربون. هذه تتم إزالتها قبل عملية التحويل. الطريقة التقليدية هي الغسيل باستخدام (Mono or Diethanol amine). حالياً الجزء الرئيسى من التكاليف الجارية، حوالى 80% منها يستغل في تصنيع وتنقية الغاز المخلوق (المصنع). أحد أفضل الطرق لتغويز الفحم (Gasification) لهذا الغرض هي طريقة (Lurgi) التي تعمل عند ضغط 20 إلى 30 جوى وبذا تنتج الغاز عند الضغط المطلوب للتصنيع.

* عند تنفيذ العملية تحت الضغط، يتم إنتاج كمية أعلا من وقود الديزل والمواد الشمعية على حساب الجازولين والذي بسبب قلة رقمه الأوكتينى، يحتاج إلى تحسين بالخلط مع البنزول (Benzole).

العامل الوسيط الأسمى لطريقة فيشر تروبش كان الكوبالت. الآن يستخدم أكسيد الحديد الأرخص. لكل التفاعلات عالية الانبعاث للحرارة (Exothermic) وبالتالي يكون التحكم في درجة حرارة التفاعل ذو أهمية. المتغيرات الرئيسية للعمل في طريقة فيشر تروبش للتخليق هي درجات حرارة التفاعل والضغط، نسبة إعادة التدوير أى النسبة بين غازات الإنتاج التي يعاد تدويرها إلى غاز التغذية (Gas feed)، مكونات غاز التغذية ونوع العامل الوسيط.

ظروف العمل لوحدات إنتاج (Kellogg and Arge) طبقاً للجدول الآتى:

جدول (24/1) ظروف التشغيل لمفاعلات فيشر تروبش (ضغط مرتفع)

الوحدة	درجة الحرارة °م	ضغط جوى	العامل الوسيط
الطبقة الثابتة Arge fixed bed	حتى 270	25 - 30	حديد مرسب
طبقة التميؤ Kellogg fluidized bed	300-340	25-30	قشور حديد المطحنة أو أكسيد الحديد الشبيه

عن طريقة الاختيار المناسب لدرجة الحرارة، للضغط والعامل الوسيط، فإن إنتاجية وقود الجازولين والديزل يكون عند أقصاه. بسبب الهيدروكربونات ذات

التسلسل المستقيم، فإن الجازولين يكون ذو عدد أوكتينى منخفض (ولكن الديزل المنتج له عدد سيتينى مرتفع يزيد عن 100) ويحتاج التحسين بالعامل الوسيط قبل الاستخدام. المصنع الوحيد لطريقة فيشر تروبش على المستوى التجارى الكبير فى العالم لصناعة الوقود السائل من الفحم يوجد فى جنوب أفريقيا (مصنع SASOL). هذا المصنع يعمل منذ عام 1955 ويوفر 20% من متطلبات جنوب أفريقيا من الوقود السائل. اقتصاديات المصنع تعود إلى وفرة الفحم بسعر زهيد وعدم وفرة موارد الزيت الخام فى جنوب أفريقيا.

فى مصنع (SASOL) يتم تغويز الفحم دون البيتومينى والغاز المخلق يتم تنقيته من مركبات الكبريت، CO_2 بالغسيل باستخدام الميثانول عند $-60^{\circ}C$ عند ضغط مرتفع (بطريقة Reetisol). الغاز المنقى يحتوى 56% هيدروجين، 27% CO ، 14% CH_4 وكمية صغيرة من CO_2 ، N_2 . يتم إما بطريق تمريره خلال مفاعل (Arge) بالطبقة الثابتة أو تحسينه بالأكسجين والبخار (النكل كعامل وسيط، عند 20 ضغط جوى، $1100^{\circ}C$) لتحويل الميثان إلى كميات إضافية من الهيدروجين وأول أكسيد الكربون قبل المرور إلى مفاعل طبقة التميؤ (Kellogg).

زيادة درجة الحرارة فى وحدة (Kellogg) تحقق زيادة إنتاج الجازولين وإنتاجية منخفضة نسبياً للزيت الأثقل والمواد الشمعية. وحدة (Arge)، تستخدم درجة حرارة أقل وتنتج ناتجاً صغيراً من الجازولين ولكن ناتجاً كبيراً من المنتجات الأثقل. الجازولين من وحدة (Kellogg) يكون أعلا كثيراً لعدده الأوكتينى.

بجانب الوقود، فإن مصنع (SASOL) ينتج كذلك كيماويات (الميثانول، الأيثانول، والأسيتون، ميثيل إيثيل كيتون).

الفصل الخامس والعشرين (أ) أنواع وقود سوائل أخرى

25/A

1- البنزول: (Benzol)

البنزول هو بنزين خام مانع للخط. البنزول هو ناتج كربنة الفحم، وهو خليط من البنزين (C_6H_6)، التولوين ($C_6H_5CH_3$) والإكزايلين (C_8H_{10}) ($C_8H_4CH_3$ الحلقى). البنزول الخامل له لون أبيض مثل الماء ويقسم إلى البنزول 90، البنزول 75..الخ، وذلك طبقاً لنسب التقطير عند درجة حرارة أقل من 100 م. البنزول الخام يصاحبه ملوثات مثل الأحماض والقلويات. الغسيل بقلوى يزيل الأحماض وغسل آخر بحامض الكبريتيك 40% يزيل القلويات. البنزول المتعادل عند التنقية بالتقطير (Rectification) ينتج الجزء الأول محتوياً CS_2 وبعض الهيدروكربونات الغير مشبعة ذات درجة حرارة الغليان المنخفضة. الجزء التالي (80 - 150 م) يمثل البنزول المنقى والجزء الأثقل (أكبر من 150 م) يتكون أساساً من الهيدروكربونات الغير مشبعة ذات درجة حرارة الغليان المرتفعة.

تنقية البنزول المنقى بالتقطير ينتج تقريباً 60-70% بنزين (C_6H_6)، 10-20% تولوين، 5-10% إكزايلين وأقل من 5% فينول ونفتالين. البنزول الخام يتم استعادته بتقطير القار (الموجود في الزيت الخفيف) أو الامتصاص من غاز فرن الكوك بواسطة زيت الغسيل (Wash oil).

مواصفات البنزول :-

الجاذبية النوعية (15 م) = 0.8 - 0.89

مجال التقطير = 80 - 150 م

درجة التبخر = أقل من 5 م.

الكبريت = أقل من 0.5%

القيمة الحرارية (الكلية / الصافية) كيلو كالورى/كجرام = 9600/100030

حد القابلية للاشتعال = 80 م

الرقم الأوكتيني = 115

نقطة التجمد = - 50°م

بسبب العدد الأوكتيني العالي، فإن البنزول يمكن خلطه مع جازولين المحرك (البنزين) بنسبة حتى 5-30% في المخلوط. عند الخلط 50% بنزول المحرك، فإن الرقم الأوكتيني للجازولين يمكن أن يرتفع من 70 إلى 80. البنزول لا يستخدم كما هو كوقود للمحرك بسبب الارتفاع في درجة حرارة غليانه الأولية، وارتفاع نقطة التجمد والرواسب الكربونية الكبيرة. يمكن استخدام البنزول كذلك كإضافة ثالثة مع الجازولين والكحولات (Gasohol) كوقود محرك.

2. الزيت الحجري : (Shale oil)

الزيت الحجري يتم تحضيره بالتقطير الإتلافي للطفل الزيتي (Oil shale) الذي هو صخر رسوبي ذو لون بني داكن (يشبه الصخر الصفائحي الإردوازي - Slate) ويوجد فوق سطح الأرض غالباً في الولايات المتحدة، الاتحاد السوفيتي سابقاً، فرنسا والسويد والمملكة المتحدة، وجنوب أفريقيا. الطفل الزيتي هو خليط من كتلة عضوية (Kerogen) ومادة معدنية (30-70%). التحلل الحراري للطفل الزيتي ينتج حوالي 10-12% من الزيت الحجري. تحليل الكتلة العضوية للطفل الزيتي هو:

H - 9.1 - 9.3 %

C - 76.5 - 77.5 %

Cl - 0.5 - 0.7 %

S - 1.7 - 72.2 %

O₂ - 10.5 - 12 %

N - 0.2 - 0.5 %

استخراج الطفل الزيتي من المنجم يشبه عملية استخراج الفحم. يتم طحن طفلة المنجم ثم إمرارها في المنخل (Screen)، ثم شحنها إلى المعوجات (Retorts) (ذات التسخين الخارجي) حيث الحرارة تظل عند 480°م (في القمة) إلى 750°م (في القاع). الغازات والأبخرة يتم تكثيفها والمنتجات التي يتم استعادتها هي الزيت الخام، سائل نشادر، خام النافثا (الممتص من الغاز بعد استعادة الزيت) وغاز الزيت الخام يكون ذو لون أخضر داكن وله جاذبية نوعية من 0.86 إلى 0.89 مقارنة بخام البترول، فإنه يحتوي كمية أكبر من المواد الغير مشبعة (Unsaturates)، قلويات نيتروجين، مركبات فينولية.

تنقية خام الزيت الحجري (Shale oil) تشبه عملية تنقية البترول. المنتجات الرئيسية هي جازولين المحرك وزيت الديزل. كذلك يتم استعادة المادة الشمعية من الزيوت الحاملة لها. التخلص من مخلفات الطفل يمثل مشكلة حيث يتطلب مساحة ردم

كبيرة جداً. من بين أحد استخداماته هو تصنيع الطوب الذي يستخدم كوقود صلب في شكل قوالب. الإنتاج الحالى للطفل الزيتى منخفض جداً نظراً لوفرة البترول. وهو يعتبر كمصدر هام بديل للوقود السائل.

3- الكحول : (Alcohol)

الكحولات (الكحول الميثيلي والكحول الإيثيلي) تستخدم فى إضافات جازولين المحرك بنسبة حتى 10-12% والخليط يسمى "Gasolol". الرقم الأوكتينى للكحولات الميثيلي والإيثيلي (Methy and ethyl alcohol) مرتفع جداً (98، 99 على التوالى) ولكن قيمتها الحرارية منخفضة جداً (5335، 7120 كيلو كالورى/كجرام على التوالى). نقط الوميض هى - 1.1 م و 12.8 م على التوالى. اعتبارات التكلفة تحد من استخدام الكحولات فى المواقف مباشرة.

الكحولات تنتج أساساً من المواد الكربوهيدراتية التى يتم تخليقها فى الطبيعة. التقنية الحديثة تنتج كحول خالى من الماء بتكلفة معقولة.

كحول الطاقة : (Power alcohol)

كحول الطاقة يستخدم فى توليد الطاقة. الكحول المطلق (100% كحول إيثيلي) والكحول المنقى (Rectified spirit) (بنسبة حتى 93-95% إيثيل الكحول) لا يستخدم كوقود رئيسى ولكن يتم استخدامهما فقط كإضافات لجازولين (السيارات). عموماً كحول الطاقة له نسبة جازولين وكحول 4:1. من المهم ملاحظة أن الكحول المنقى يختلط جيداً مع الجازولين فقط فى وجود البنزين (C_6H_6 - Benzene)، التترالين (Tetralin) الخ. لذلك متى يتم استخدامه ككحول للطاقة، فإن أى من المذيبات يجب استخدامه.

صناعة الكحول من العسل الأسود : (Alcohol from molasses)

المصدر الرئيسى لصناعة الكحول الإيثيلي هو العسل الأسود. العسل الأسود عبارة عن سائل بني غامق الناتج عن تبلر السكر (Surose) من عصير قصب السكر المركز - العسل الأسود يحتوى حوالى 50% سكر قصب غير متبلر، جلوكوز، فروكتوز. نظراً لأن استعادة هذه السكريات من العسل الأسود ليست عملية اقتصادية، فهو يستخدم كمادة خام رخيصة فى صناعة الكحول. العسل الأسود يتم تحويله إلى الكحول الإيثيلي بالخطوات التالية:

التجفيف:

نظراً لعدم صلاحية التركيز العالي للسكريات في تفاعل التخمير، فإنه يتم أولاً تخفيف العسل الأسود بالماء للحصول على محلول به تركيز للسكريات من 8 - 10%.

إضافة حامض كبريتيك مخفف:

يتم تحويل العسل الأسود المخفف إلى حالة الحموضة بإضافة كمية صغيرة من حامض الكبريتيك المخفف. هذا الحامض يحد من نمو وتكاثر البكتريا الغير مرغوبة والتي يمكن أن تكون أحماض (Lactic acid) (Acetic acid).

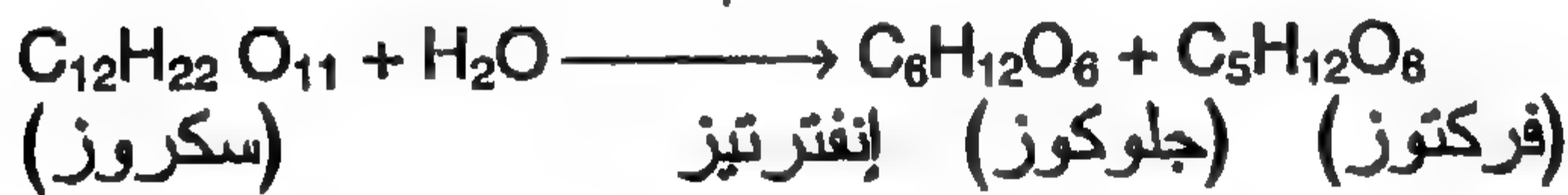
إضافة أملاح الأمونيوم:

إلى المحلول السابق يتم إضافة كمية صغيرة من أملاح الأمونيوم (كبريتات الأمونيوم أو فوسفات الأمونيوم). أملاح الأمونيوم تعمل كغذاء للتخمير (Ferment) وبالتالي فإنه يتم إضافة تلك الأملاح فقط في حالة عدم احتواء العسل الأسود على غذاء خميرة (yeast food) كافي.

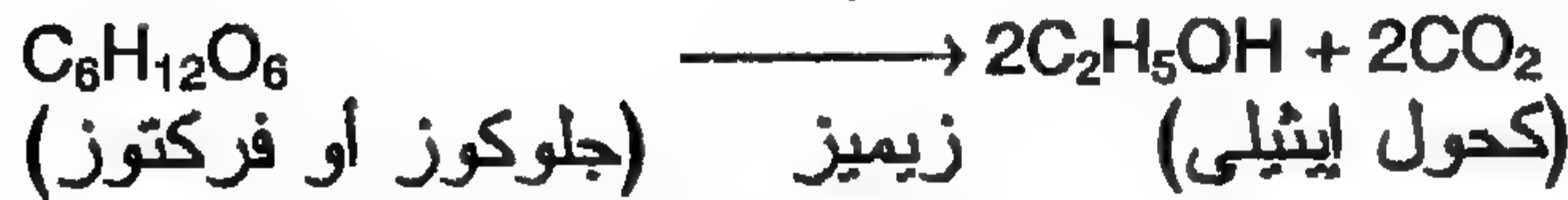
إضافة الخميرة : (التخمير الكحولي)

محلول العسل الأسود السابق يتم وضعه في حوض التخمير ثم تضاف الخميرة (تقريباً 5% من السائل). يظل الخليط عند 30°م ولمدة 2-3 يوم. خلال تلك الفترة، فإن الأنزيمات (Invertase and zymase) الموجودة في الخميرة تحلل السكريات إلى الكحول الإيثيلي مع تصاعد ثاني أكسيد الكربون (التخمير الكحولي)

أنزيم



أنزيم



عملية التخمير تكتمل خلال من 2-3 يوم. عند توقف تصاعد CO_2 فإنه يتم ترشيح الخميرة. السائل المرشح المعروف بالنقيع (Wort) يحتوى على الكحول الإيثيلي من 6-10%، من 3-5% جلسرين، وبعضاً من الكحولات العالية والأسيتالدهايد.

التقطير :

السائل بعد الترشيح يتم تقطيره في وحدة تقطير ذات تصميم خاص تعمل باستمرار. وهذه الوحدة تتكون من برجين تجزئيه (طويلين) ويسمى كل منهم (Analyser) , (Rectifier) أى للتحليل والتنقية، مع توفير ألواح مثقبه ومحابس تفتح نحو الاتجاه العلوى. ويعمل بمبدأ التيار المعاكس، حيث كلاً من البخار والكحول يسير فى الاتجاه المعاكس للآخر.

يتم إدخال سائل الغسيل السابق تسخينه قريباً من قمة البرج (التنقية) (Rectifier) بينما يتم إدخال تيار من البخار عند قاع البرج (المحلل) (Analyser). مع تصاعد البخار مع السائل، فإنه يتم تبخير الكحول الموجود فى السائل وتحمل أبخرة الكحول نحو المنقى، بينما تكثيف البخار (درجة غليانه 100 م°) يحدث بينما أبخرة الكحول التى لم تتكثف (درجة الغليان 78.3 م°) تترك المنقى (Rectifier) من أعلاه وتتكثف منفصله بمكثف. الكحول المنتج يكون بنسبة نقاء 90% ويتم تقطيره جزئياً. عملية التقطير الجزئى تسمى (Rectification) أى التنقية أو التكرير:

تكرير الكحول 90% يعطى الأجزاء الثلاثة الآتية :

أ- الجزء الأول : هذا الجزء يتكون من السوائل ذات درجة حرارة الغليان المنخفضة مثل (Acetaldehyde).

ب- الجزء المتوسط: وهو يحتوى 93-95% من الكحول الإيثيلى. وهو يباع تحت اسم الكحول التجارى.

ج- الجزء الأخير: (درجة الغليان 125-140 م°) أو الزيت الكحولى (Fusel oil). وهو يحتوى الماء والزيت الكحولى. الزيت الكحولى هو خليط من الآتى:
n-Propyl, n-Butyl, n-Amyl, Iso-amyl and optically active amyl alcohols.

فى المصانع الحديثة تتم عملية التقطير والتنقية بالتقطير فى عملية واحدة.

مميزات خلط الجازولين بالكحول:

- نظراً لأن الكحول له رقم أوكتينى عالى (98) مقارنة بالجازولين (60-70)، فإن وجوده فى الجازولين يزيد من الرقم الأوكتينى. لذلك فإن الجازولين المخلوط بالكحول له صفات عدم الخبط الأفضل.
- لا يوجد انخفاض فى خرج الطاقة مع زيادة فى الاستهلاك.
- لا توجد صعوبة فى التحضير.

- الكحول قادر على امتصاص أى آثار للرطوبة التى يمكن أن تدخل فى نظام الجازولين.

عيوب خلط الجازولين بالكحول:

- القيمة الحرارية للكحول لكونها منخفضة وبالتالي تنخفض القيمة الحرارية للجازولين المخلوط بالكحول.
- الكحول يتأكسد بسهولة إلى الأحماض. لذلك يتوقع أن يسبب التآكل.
- نسبة التدفق للخليط تزداد إلى 1.56 ضعف تلك للجازولين النقى بتغيير حجم باثق الكربن (Carburettor jet).
- نظراً لأن خليط الجازولين الكحول يحتاج إلى وقود أقل مقارنة بالجازولين النقى، فإن الهواء الداخلى إلى الأسطوانات يلزم تنظيمه إما بتعديل مدخل الهواء أو بعمل اختناق.
- بسبب ارتفاع الجاذبية النوعية للخليط، فإن العوامة يجب وزنها إلى أسفل للمستوى الصحيح.
- أقل من 70 م، تبدأ مشاكل التحضير بسبب انخفاض ضغط البخار للكحول بما يستلزم تسخين الكربن.

الوقود الغروانى : (Colloidal fuels)

- الوقود الغروانى هو أساساً عوالق من مسحوق الفحم فى زيت الوقود (Fuel oil). مع زيادة نعومة حجم الحبيبات (أقل من 70 ميكرون) فإنه يمكن عمل عالق مستقر 0 الوقود الغروانى (حيث نسبة الفحم إلى الزيت 40 : 60) يمكن حرقه بنجاح فى أفران الزيت ولكن الاعتبارات الاقتصادية تعيق استخدامه التجارى.
- قريباً تم عمل عالق مستديم من الفحم فى الزيت فى المعمل وذلك بطحن حبيبات الفحم إلى حجم حبيبات حوالى واحد ميكرون بالإشعاع.
- العالق يحتوى حتى 5% من الفحم حيث تم استخدامه بنجاح كوقود ديزل. النوع الجيد من الوقود الغروانى يتم تحضيره باستخدام مستخلصات الفحم (Extracts) بدلاً من الفحم الكلى. فى حالة نجاح اقتصاديات هذه العملية فإن الوقود الغروانى يمكن استخدامه على نطاق واسع. الاستخلاص بالمنيب يوفر نتيجة أفضل من الطحن، مميزات الوقود الغروانى هو كفاءته العالية، سهولة الاحتراق مقارنة بالفحم، وزيادة الكثافة مقارنة بالزيت. أساساً، فهذا يوفر وسائل تحويل الفحم إلى وقود سائل.

الفصل الخامس والعشرين (ب)

حفظ وتداول الوقود سوائيل

Storage and handling of liquid fuels



خزان الحفظ : (Storage tank)

الوقود السائل حيث نقطة الوميض المنخفضة يتم حفظه في خزانات مزودة بأسقف التي تطفو على سطح السائل بينما تلك ذات نقطة الوميض أعلا من درجة حرارة الغرفة (مثل الكيروسين، الديزل، السولار..الخ) يتم حفظها في خزانات مزودة بأسقف مثبتة ذات شكل قمعي.

زيت الوقود (المازوت) يتم حفظه في خزان حفظ منشأ فوق الأرض عندما تزيد السعة عن 70000 لتر. في حالة السعات الأقل، تكون خزانات الحفظ تحت سطح الأرض اقتصادية.

خزانات الحفظ عادة تصنع من ألواح الصلب المطاوع الملحومة بنسبة بين الارتفاع والقطر 1.5. الخزان العلوي يكون محمل على كتل خرسانية التي توفر التدرج لـ 1:50 نحو محابس الصرف. كل زيوت الوقود تحتوى على الماء الذي يرسب نحو قاع الخزان والذي يلزم إزالته خلال فتحة صرف. في حالة وقود قار الفحم (مثل خام القار)، حيث الماء يكون أخف ويطفو على الوقود وتتم إزالته بتجهيزات الصرف. ماسورة المخرج يجب أن تكون موضوعة عند طرف الخزان العلوي (لا يقل عن 15 سم من القاع). التخلص من أى فراغ للهواء فوق الوقود يقلل من مخاطر الحريق والفقد بالبخر. ماسورة التنفيث (Vent) توضع عند أعلا نقطة لخزان الحفظ لتسهيل الملء بطرد الهواء وبخار الزيت خلال عملية ملء زيت الوقود. يجب أن تكون بقطر 5 سم ومزودة بمصفاة عند المخرج. ماسورة الملء بالزيت يمكن وضعها إما عند القمة أو عند قاع الخزان. عند الوضع في القمة، فإن الماسورة يجب أن تسقط نحو قاع الخزان لتجنب السقوط الحر للزيت من القمة على سطح الزيت أثناء ملء الخزان مسبباً توليد حرارة بالاحتكاك والصدمة. ماسورة الصرف الموجودة عند الطرف السفلى للقاع تستخدم أحياناً لإزالة المياه المتركمة.

الوقود السائل يتم نقله من المنشآت الرئيسية إلى مستودعات التخزين ثم إلى المستهلكين إما بواسطة خطوط مواسير أو بواسطة شاحنات خزانات الوقود. خزانات الحفظ في محطة الملاء تكون منشأة تحت سطح الأرض. يجب المحافظة على أدنى مسافة آمنة من المنشآت المحيطة عند إقامة خزان حفظ فوق سطح الأرض.

تسخين خزان الحفظ:

تسخين الوقود السائل في خزان الحفظ يتم عادةً بلفائف أنبوبية (Coils) حاملة للبخار عند الضغط المنخفض وهذه تسمى (Matheater)، حيث توضع إلى أسفل ما أمكن في الحوض حول المحيط وأسفل المآخذ. كذلك تستخدم سخانات الماء الساخن أو السخانات الكهربائية وهذه تعتبر اقتصادية في حالة الخزانات الصغيرة. عادة العزل الحراري لتلك الخزانات ليس ضرورياً. خطوط مواسير الزيت الساخنة يتم عزلها. درجة حرارة الوقود السائل في خزان الحفظ يجب المحافظة عليها ليكون لها لزوجة حوالى 1000 ثانية (ريدوود -1).

الطلبات المستخدمة لضخ الزيت:

الطلبات المستخدمة لضخ الزيت هي من ثلاثة أنواع:

- نوع القادوس أو الدلو (Bucket).
- الطلبات الترددية.
- الطلبات الدوارة الحلزونية.

في حالة التشغيل بمحركات كهربائية، يجب ضمان العزل الجيد لكل التوصيلات الكهربائية مع عدم وجود وصلة مفككة. يجب تسجيل التيار الآمن للتحميل لمحرك كل طلبية. زيادة لزوجة الزيت تعنى زيادة الحمل على المحرك وانخفاض كبير في ضغط الزيت. لذلك فإن درجة حرارة الضخ الصحيحة للزيت هامة جداً.

التسخين المسبق للوقود السائل :

التسخين المسبق للوقود السائل التقبل قبل الضخ وقبل التريز يجب أن يكون فقط حتى درجة الحرارة اللازمة لاعتبارات اللزوجة لسهولة الضخ وبدون زيادة الانخفاض في الضغط. أفضل درجة حرارة تسخين مسبق يتم تحديدها من خلال عدة محاولات للمصنع المنتج. بهدف اقتصاديات طاقة التسخين فإنه يجب تجنب التسخين الزائد للزيت. يمكن استخدام مخطط درجة الحرارة/ اللزوجة للزيت للحصول على درجة حرارة التسخين المسبق الصحيحة.

العادي، موقد الزيت يضغط الهواء المنخفض يوصف لزوجة 100 ثانية ريدود- 1 عند طرف الموقد. طاقة التسخين المسبق تتوقف على معدل الزيت والارتفاع في درجة الحرارة المطلوبة. يمكن للتسخين المسبق للزيت إما كهربياً أو بالبخر وإن كان الأخير هو المفضل. طاقة سخان الزيت المسبق اللازمة لرفع درجة الحرارة 100 م موضع في الجدول التالي (25/1):

تدفق الزيت، لتر/الساعة	إمكانية السخان، كيلوات	متطلبات البخار كجرام/الساعة
5	0.5	1
10	1	2
15	1.5	3
20	1.5	4
25	2	5
50	3.5	10
كل 50 لتر/الساعة إضافي	يلزم إضافة 3.5 كيلوات	يلزم 10 كجرام/الساعة إضافية

نظام الإمداد بالوقود السائل:

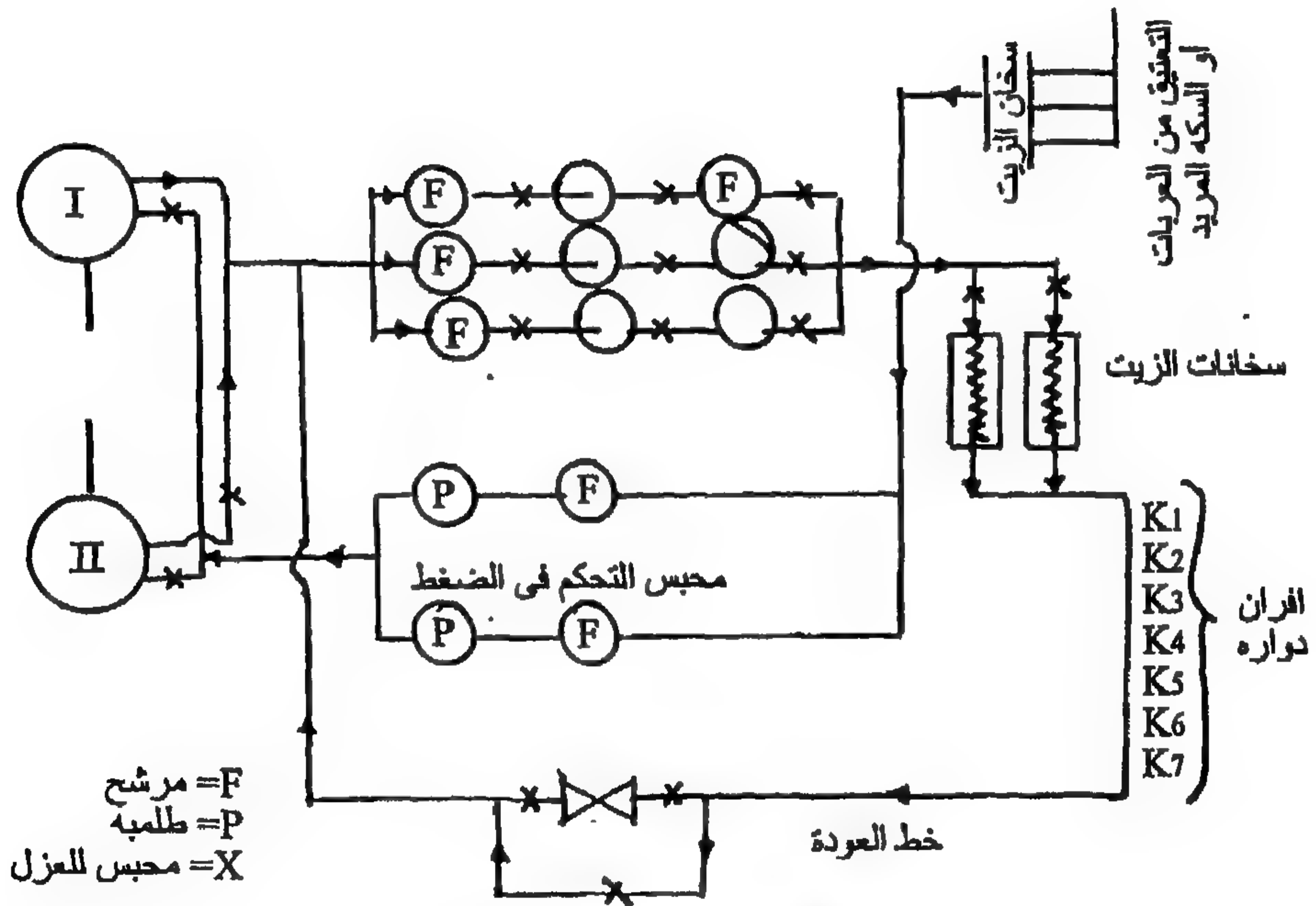
توجد طريقتين لإمداد الوقود لمواقد الأفران وهما نظام التغذية بالجاذبية ونظام توزيع رئيسي حلقي (Ring Main System). في نظام الجاذبية (الذي يستخدم عندما يكون الاشتعال خلال موقد أو موقدين فقط)، إما حوض تغذية علوي أو حوض تغذية عند منسوب سطح الأرض مجهز بطللمبة وخطوط نقل الوقود نحو الموقد خلال خط تغذية وحيد.

في حالة نظام التوزيع الرئيسي الحلقي فإنه يستخدم لزيوت الوقود الثقيلة والمتوسطة التي يتم حرقها في عدد من المواقد التي تقوم بإمداد الوقود لفرن أو أكثر. هذا يؤمن أدنى فرق في درجة الحرارة والضغط بين المواقد. طللمبات الزيت توضع قريباً من نقط الاستهلاك. نقل الزيت إلى مكان الاستهلاك يكون خلال مواسير سابقة التسخين. عادة يتم توفير استشفافي تتبع (Tracers) في تلك المواسير. وهذه عبارة عن خطوط بخار بقطر صغير موضوعة على طول أجناب خط الزيت ثم تعزل بنفس حزمة العزل. لذلك فإن الفقد في الإشعاع يكون عند أنماه ودرجات حرارة التسخين المسبق للزيت تظل عند المستوى المطلوب حتى إلى الموقد.

في نظام التوزيع الرئيسي الحلقي للزيت، يتم تدوير الزيت خلال حلقة رئيسية حول الوحدة الصناعية بمعدل 2-3 ضعف الاستهلاك الحقيقي للمواقد. خطوط فرعية تغذي المواقد الفردية. كلا جانبي السحب والصرف لطللمبة توصيل الزيت يكونا مزودين بمرشحات للزيت لحماية الطلمبة وكذلك فنية الموقد من الأوساخ. يوجد

تسخين مسبق للزيت في الحلقة الرئيسية ولا يوجد تسخين منفصل مطلوب في الخطوط الفرعية حيث يكون لها تتبعات البخار (Tracers). وفي المقابل، لا يتم تسخين في الحلقة الرئيسية حيث يظل الزيت عند درجة حرارة الضخ فقط. الخطوط الفرعية نحو الأفران تكون في تلك الحالة مزودة بسخانات صغيرة لتغذية المواقد بالزيت عند درجة حرارة التبريد المطلوبة. وكذلك، فإن الزيوت عالية اللزوجة، نظم تداول الوقود تشتمل على خطوط مواسير مغلفة للبخار متحدة المركز، تسخين الطلمبات وتسخين المرشحات.

مخطط للنظام الرئيسي الحلقى باستخدام (زيت الفرن ذو المستوى المنخفض من الكبريت وشحنة التغذية العالية) للحرق في سبعة أفران دوارة موضحة في الشكل رقم (80).



شكل (80) الحرق لتحميص الحجر الجيري

طلبات التفريغ:

النوع : حلزونية موجبة الإزاحة بغلاف من البخار.

الطاقة : 100 طن/الساعة

ضغط التفريغ : 5 كجرام/سم²

التشغيل = 415 فولت، 3 فاز، 37 كيلوات عند 1480 لفة في الدقيقة

طلبة واحدة تعمل وواحدة احتياط.

عند ضخ 100 طن/الساعة عند 60-70 م، فإن أقصى هبوط في الضغط يساوي

صفر كجرام/سم².

طلبات التغذية:

الطاقة 10 طن/الساعة

ضغط التفريغ = 40 كجرام/سم²

التشغيل: 415 فولت، 3 فاز، 30 كيلوات عند 2940 لفة في الدقيقة

طلبة واحدة في الاستخدام وواحدة في الاحتياط وواحدة في الصيانة.

المرشح = رقم منخل 60 عند جانب السحب، رقم منخل 80 عند جانب التغذية.

خزان الحفظ:

خزان الزيت الأسطوانى الرأسى نو سعة 1800 مترمكعب، كل خزان يكون

مزود بلفائف البخار ومؤشر منسوب الزيت.

سخان الزيت:

سخان الزيت اثنين = عادى لخزانين حفظ

طاقة السخان = 10 طن/الساعة لكل من 55 م إلى 120 م يستخدم البخار

المحمص عند ضغط 10 كجرام/سم² ودرجة حرارة من 220 م إلى 250 م تستخدم

للسخان (Mat Heater) والذي يسخن الزيت عند 60 م في الخزان.

الطلبة تقوم بسحب الزيت من أى من الخزائين وتصرف في خط السخانات إلى

الفرن. زيت الوقود يتم استلامه من سخانات الزيت عند 120 م و 40 كجرام/سم²

ضغط. هنا يستخدم كذلك نفس البخار.

محبس التحكم في الضغط المجهزة في خط الرجوع يتحكم آلياً في ضغط تسليم

الزيت إلى المواقد في الأفران.

كل المنشآت يجب أن تؤكد تنفيذ القيود البترولية التالية:

• خزان الحفظ يجب توصيله كهربياً بالأرض بطريقة مؤثرة بواسطة مالا

يقل عن اثنين وصلة منفصلة وغير متصلة موضوعين على النهايات

المتقابلة للخزان.

- كل منشأ بترولي يجب أن يحاط بجدار لا يقل ارتفاعه عن 2 متر.
- يتم كتابة طاقة التخزين ونقطة الوميض على جسم الخزان.
- مهمات مقاومة الحريق وإمكانية وفرة الرمال الجافة مع أدوات النقل المناسبة للقيام بعملية إطفاء الحريق البترولي في حالة حدوثه.
- الأرض الداخلية للمنشأ والمساحات المحيطة بخزان الحفظ يجب المحافظة على نظافتها وخلوها من كل المواد القابلة للاشتعال.

الباب الثالث

3

الوقود الغازي

الفصل السادس والعشرين

الميثان ، غاز الخشب، غاز الصرف الصحي الغاز من تغويز الفحم

26

مقدمة :

الوقود الغاز هو ذلك الذى يحترق فى الحالة الغازية فى الهواء أو الأكسجين لإعطاء الحرارة للاستخدام فى القطاع المنزلى أو الصناعى. الملاحظ فى الوقود الغاز هو عدم وجود ملوثات معدنية، ثبات النوعية والملاءمة والكفاءة فى الاستخدام. على المستوى الصناعى فإن نظام تداول الغاز هو الأقل تكلفة من بين أنواع الوقود. بعض أنواع الوقود الغاز موضحة كالاتى:

- أ- الميثان من الفحم.
- ب- غاز الخشب Wood gas.
- ج- غاز الصرف الصحي.
- د- غاز الروث.
- هـ- الغاز من تغويز الفحم تحت سطح الأرض.
- و- الغاز الطبيعى.
- ز- غاز تسيل البترول.
- ح- غاز التكرير.
- ط- غاز الإنتاج.
- ى- غاز الماء وغاز الماء المكرين.
- ك- غاز الفرن اللافح.
- ل- غاز فرن الكوك.
- م- غاز المحول Converter gas.
- ن- غاز من عمليات تغويز الفحم.
- ع- غاز الزيت من عمليات تغويز الزيت.

كذلك يوجد نوعين من وقود الغاز لهما أهمية كبيرة وهما الهيدروجين والأسيتلين، حيث لهم استخدامات كثيرة في عمليات تقطيع المعادن وفي عمليات اللحام..الخ. الوقود الغاز يسمى الغاز الغنى (Rich gas) إذا كانت قيمته الحرارية تزيد عن 4000 كيلو كالورى/ Nm^3 ويسمى الغاز الضعيف (Lean Gas) في حالة القيمة الحرارية أقل من 1500 كيلو كالورى/ Nm^3 .

غازات الهيدروكربون وغاز الفحم هما مثالان للغاز الغنى بينما غاز الفرن اللافح وغاز الإنتاج هما مثال للغاز الضعيف.

القيمة الحرارية ليست المعيار الكافى للتقسيم التقنى للوقود الغاز. مخرجات موقد الوقود الحرارية تعتمد على مؤشر ووبى (Wobbe Index)، والذي يعرف بالقيمة الحرارية/ الجاذبية النوعية. هذا المؤشر هو مجموعة ذات أبعاد ووحدات تعتمد على القيمة الحرارية. سرعة الاحتراق للوقود الغاز تعتمد على سرعة اللهب. الغازات الغنية بالهيدروكربونات لها مؤشر ووبى أعلا من 8500 (مثل الغاز الطبيعى = 13500-9000، غاز البترول المسال = 18000 - 22000).

نظام التقسيم للغاز طبقاً لمؤشر ووبى كما فى الجدول التالى.

جدول (26/1) جدول التقسيم لنوعية الوقود الغاز طبقاً لمؤشر ووبى.

مؤشر ووبى (القيمة الحرارية-كيلو كالورى/ Nm^3)	مجموعة الغاز
-	1
-	2
380 ± 7650	3
285 ± 6970	4
285 ± 6400	5
240 ± 5870	6
285 ± 5350	7

كل مجموعة تغطى مجال من نوعيات الغاز الذى يمكن أن يتبادلا لتطبيقات تسخين معين مع أدنى حيود من معدل الحيود التصميمى للتطبيق.

وقود الغاز الغنى يتم تقسيمه على أساس سرعة التوهج (Weaver Flame speed) (flame speed factor) أى معامل سرعة توهج الحباك - الخياط، الذى يقدر على مقياس افتراضى حيث استهلاك الهيدروجين له معامل 100 افتراضى.

الثلاث مجموعات من الغازات المبني على معامل سرعة توهج لهب الحباك هي:

- الغازات ذات سرعة التوهج العالية.
 - القيمة الحرارية = $4000 - 5000$ كيلو كالورى/المتر المكعب N
 - معامل سرعة التوهج = $32 - 45$
 - الغازات ذات سرعة التوهج المنخفضة.
 - القيمة الحرارية = $7500 - 1000$ كيلو كالورى/متر مكعب N
 - معامل سرعة التوهج = $12 - 25$
 - الغازات من النوع المتوسط.
 - القيمة الحرارية = $5000 - 7500$ كيلو كالورى/متر مكعب N
 - معامل سرعة التوهج = $25 - 32$
- الغازات الخاملة (CO_2 , N_2) و CO تخفض سرعة التوهج ومؤشر ووبى بينما وجود الهيدروجين فى وقود الغاز يفعل العكس. الهيدروكربونات تقلل سرعة التوهج ولكن ترفع مؤشر ووبى.

جدول (26/2) مكونات وخواص بعض أنواع وقود الغاز المصنع

Segas/onia- gegi gas		غاز الفرن العالي (اللائق)	غاز فرن الكوك	غاز لورجى من الفحم البتومينى		غاز الماء		غاز الإنتاج				المكونات (الحجم%) والخواص	
النفثا	غاز الزيت	زيت الوقود		منقى	خام	مكثف	أرق	نثر طبت	كوك	فحم	خلط (هواء+ بخار) لائق		لحمه هواء مع
3	5.8	9.2	11	2	0.8	28	5.6	4.7	6	5	4	1	CO ₂
5.1	4.2	6.6	-	2.6	0.2	0.2	7.0	-	-	-	0.4	-	غير مشبع CnH _{2n}
0.8	0.4	0.5	-	0.4	-	-	0.4	-	-	-	-	-	O ₂
15.1	8.3	14.8	27.0	2.0	31.5	22.4	30.5	41	26	29	29	33.5	CO
57.6	50.3	49.1	2	54	53.3	38	37	49	17	11	12	1.5	H ₂
14.7	16.2	15.6	-	28	13.4	10.9	14	0.8	1.2	0.5	2.6	-	CH ₄
3.7	4.8	4.2	60	5.6	0.8	0.5	5.5	4.5	49.8	54.5	52	64	N ₂
4680	4700	4780	520	5020	3900	-	4770	2800	1420	1260	1550	1060	القيمة الحرارية الكلية كيلوكالورى/كجرام
0.4	0.52	0.56	1.01	0.38	0.48	-	0.63	0.55	0.85	0.9	0.87	0.89	الجاذبية النوعية
-	-	-	0.69	4.57	-	-	4.27	2.22	-	1.0	0.87	-	متطلبات الهواء النظرية م ³ /3

مثال :

احسب مؤشر ووبى (Wobbe index) للغاز الطبيعى الذى يحتوى على 89% CH_4 ، 8% C_2H_6 ، 2% C_3H_8 ، 1% C_4H_{10} بالحجم. القيمة الحرارية (كيلو كالورى/متر مكعب N) للمكونات هي كالاتى:

$$9500 = \text{CH}_4, 16644 = \text{C}_2\text{H}_6, 23688 = \text{C}_3\text{H}_8, 30714 = \text{C}_4\text{H}_{10}$$

الحل :

مؤشر ووبى = القيمة الحرارية $\sqrt{\text{الجاذبية النوعية}}$
القيمة الحرارية الكلية للغاز الطبيعى =

$$= 0.01 \times 30714 + 0.02 \times 23688 + 0.08 \times 16644 + 0.8 \times 9500$$

$$= 10571 \text{ كيلو كالورى/متر مكعب N}$$

الآن : متوسط الوزن الجزيئى للغاز الطبيعى =

$$29 = 58 \times 0.01 + 44 \times 0.02 + 30 \times 0.08 + 16 \times 0.89$$

لذلك، الجاذبية النوعية للغاز الطبيعى (عندما يكون الهواء = 1) =

$$0.62 = 29/18$$

$$\frac{10571}{0.62} = \frac{\text{القيمة الحرارية}}{\sqrt{\text{الجاذبية النوعية}}} \quad \text{عندئذ مؤشر ووبى للغاز الطبيعى =}$$

$$= 13350 \text{ كيلو كالورى/متر مكعب N}$$

وصف الوقود الغاز:

1- ميثان، غاز الخشب، غاز الروث وغاز الصرف الصحى:

أ- غاز الميثان من مناجم الفحم:

غاز الميثان يكون مصاحباً للفحم فى المناجم حيث يمتص (الفحم) الميثان المتكون أثناء عملية التفحم. وعند استخراج الفحم، فإن الغاز يتم طرده من الفحم (Desorbed)، بالتدريج، ويجب إزالته بالتهوية المناسبة تجنباً لحدوث تكوين خليط من الغاز والهواء القابل للإنفجار. وهو مصدر للانفجار الخطير فى المناجم الغازية وهذا الغاز عادة يسمى خزان النار (Fire Damp).

يمكن استعادة الغاز الغنى بالميثان من مناجم الفحم خلال نظام الثقوب فى الأرض (Bore Holes) ويمكن استخدامه كوقود. غاز المناجم الغنى بالميثان تم استعادته فى

المملكة المتحدة، فرنسا، ألمانيا ولكن عملية الاستعادة لم يتم تطويرها على نطاق واسع وذلك بسبب وفرة الغاز الطبيعي.

مكونات غاز الميثان من مناجم الفحم يكون متغيراً ولكنه ذو محتوى مرتفع من الميثان كالاتي:

$\text{CH}_4 = 93-99\%$ ، $\text{C}_2\text{H}_6 = \text{صفر} - 3\%$ ، $\text{CO}_2 = \text{صفر} - 4\%$ ، $\text{N}_2 = 2-6\%$.

الهيدروجين والغازات النادرة توجد بآثار قليلة 0 هذا الغاز لا تتم استعادته في كثير من مناجم الفحم، حيث أنه مصدر كبير للحريق تحت القشرة الأرضية.

ب- غاز الخشب : (Wood gas)

يتم الحصول على غاز الخشب إما بحرق الخشب في معوجات معدنية أو بتغويز الخشب (Gasification). وهو غاز ذو قيمة حرارية متوسطة وليس له أهمية تجارية كبيرة. إنتاجه ومكونات غاز الخشب المنتج بكرينة الخشب كالاتي:

جدول (26/3) مكونات وخواص غاز الخشب:

درجة حرارة الكرينة 5م		المكونات والخواص
درجة حرارة كرينة عالية أكبر من 1000 م	درجة حرارة منخفضة أقل من 400 م	
550	125	إنتاجية الغاز م ³ /طن خشب جاف
3280	3320	القيمة الحرارية كالورى/كجرام
0.5	0.68	الجاذبية النوعية (الهواء=1)
		المكونات (جاف %)
20	30	CO_2
2	4	CnHm
25	25	CO
12	14	CH_4
36	20	H_2
6	7	N_2

غاز الخشب يتم إنتاجه كذلك بتغويز جذوع الأشجار، نشارة الخشب..الخ، فى بعض البلاد مثل طريقة توليد غاز الإنتاج (Producer gas) من الفحم. إنتاجية الغاز من عملية تغويز الخشب هي 194 متر مكعب (N)/طن من الخشب الجاف. الكحول الميثيلي الخام يتم كذلك استعادته (0.5% من الخشب الجاف) فى عملية التغويز. مكونات غاز الخشب التقليدية المنتج بواسطة عملية التغويز هي:

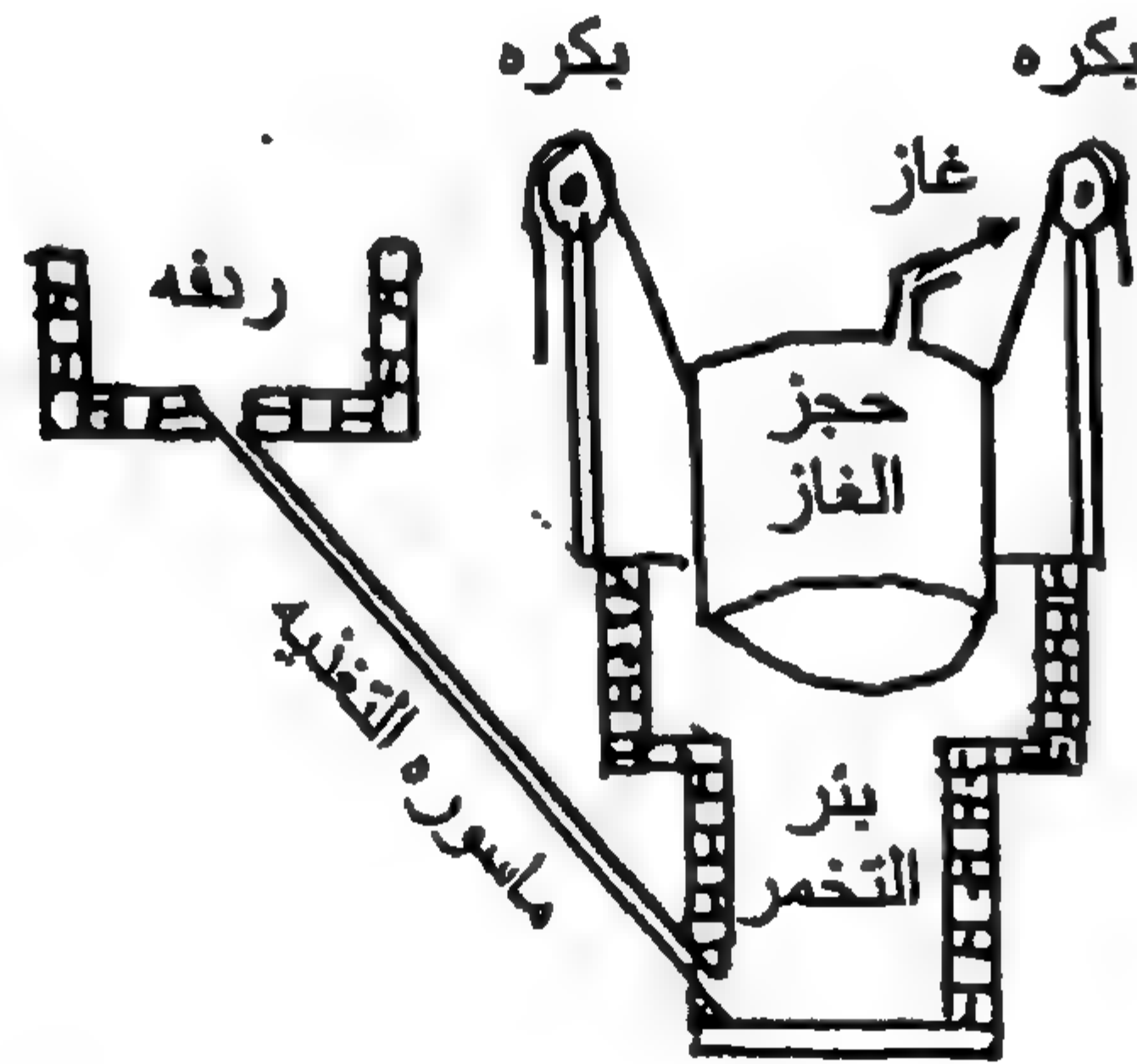
$\text{CO}_2 = 6\%$ ، $\text{CO} = 29\%$ ، $\text{CH}_4 = 2.5\%$ ، $\text{CnHm} = 0.7\%$ ، $\text{H}_2 = 14.5\%$ ،
 $\text{O}_2 = 0.3\%$ ، $\text{N}_2 = 47\%$.

القيمة الحرارية = 1660 كيلو كالورى/م³ (N)، الجاذبية النوعية = 0.85 (الهواء = 1).

حوالى 50% من غاز الخشب يتم استهلاكه فى وحدة إنتاج الغاز والباقي 50% يكون متاحاً للاستخدامات الأخرى.

غاز الروث : (Gobar gas)

غاز الروث يتم الحصول عليه بتخمير الروث فى معزل عن الهواء. فى وحدة غاز الروث يتم إدخال الروث فى شكل مستحلب فى بئر مبطن بالطوب (بعمق 3.7 متر وقطر 1.7 متر) والذي يسمى بئر التخمر. يتم وضع وعاء أسطوانى مقلوب (Inverted Drum) بقطر حوالى 1.5 متر وارتفاع 1.2 متر فوق بئر التخمر المحكم ضد تسرب الهواء. وهذا يعمل كحاجز لحفظ الغاز ويمكن أن يرتفع ويهبط بمساعدة بكرات شكل رقم (81).



شكل رقم (81) وحدة إنتاج الغاز بالتخمير

يبدأ تخمر الغاز بعد حوالى أسبوع. مع بداية تجمع الغاز فى الغطاء الأسطوانى المقلوب، فإن هذا الغطاء يبدأ فى الارتفاع والطفو. يتم أخذ الغاز من المخرج المعد عند القمة للأسطوانة المقلوبة. وهو خالى من الرطوبة المكثفة ويستخدم كوقود منزلى. الرديغة المستهلكة يتم صرفها من خلال التدفق العلوى من قمة البئر. يتم سحبها واستخراجها كسماد ذو قيمة سمادية عالية.

مكونات غاز الروث هو كالاتى:

الميثان = 60%، CO_2 = 30%

H_2 = 10%، القيمة الحرارية = 5400 كيلو كالورى/م³ (N).

يستخدم كوقود منزلى خاصة فى القرى الريفية حيث يتوفر روث البهائم. يلزم 45 كجرام من الروث فى اليوم لإنتاج 2.8 متر مكعب من الغاز والذي يكون كافياً لاستهلاك أسرة. وهو يستخدم كذلك فى الإضاءة المنزلية وتشغيل الطلمبات الصغيرة.

غاز الصرف الصحى : (Sewage gas)

غاز الصرف الصحى يتم إنتاجه عند صرف مخلفات الصرف الصحى بطريقة التحلل اللاهوائى للمخلفات العضوية (بالبكتريا المناسبة). غاز الصرف الصحى هو غاز غنى بالميثان والذي يمكن استخدامه كغاز المدينة. مكونات وخواص غاز الصرف الصحى كالاتى:

CH_4 = 58.5 – 76.5%

CO_2 = 30 – 41%

N_2 = صفر – 4.5%

H_2S = 0.1%

إنتاجية الغاز = 8 – 30 لتر لكل فرد فى اليوم.

ارتفاع نسبة H_2S فى غاز الصرف الصحى يمثل صعوبة عند الاستخدام فى محركات الغاز أو الغلايات بدون تنقية.

غازات تشبه غاز الصرف الصحى يتم إنتاجها بتخمير المخلفات الزراعية النباتية (الكربونية) فى الظروف اللاهوائية. المخلفات المتبقية بعد تخمر الصرف الصحى أو المخلفات الزراعية تعتبر سماد طبيعى جيد.

الغاز من تغويز الفحم تحت سطح الأرض :

Gas From Underground Gasification Of Coal

الفحم فى المناجم تحت سطح الأرض يمكن تغويزه فى الموقع بدون استخراج الفحم (Mining)، والغاز المنتج يسمى غاز الفحم من التغويز تحت سطح الأرض. مكونات وخواص غاز الفحم المنتج بهذه الطريقة كالاتى:

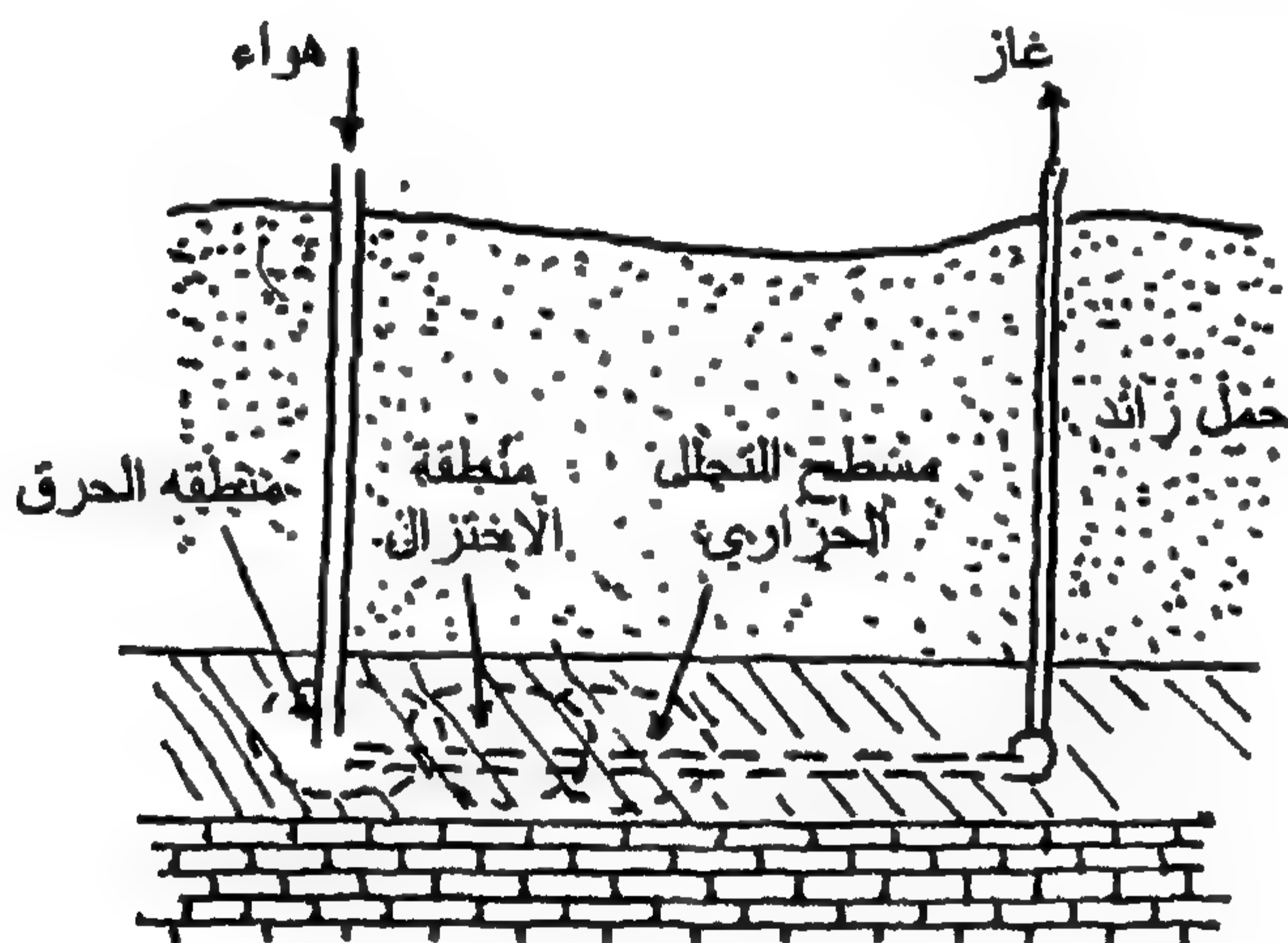
%1.8 - CH ₄	%8.4 - H ₂	%10.7 - CO
%0.9 - O ₂	%10.5 - CO ₂	%67.4 - N ₂
		%0.3 - CmHn

القيمة الحرارية = 820 كيلو كالورى/م³ (N) (جاف)

الجاذبية النوعية = 0.95 (الهواء = 1)

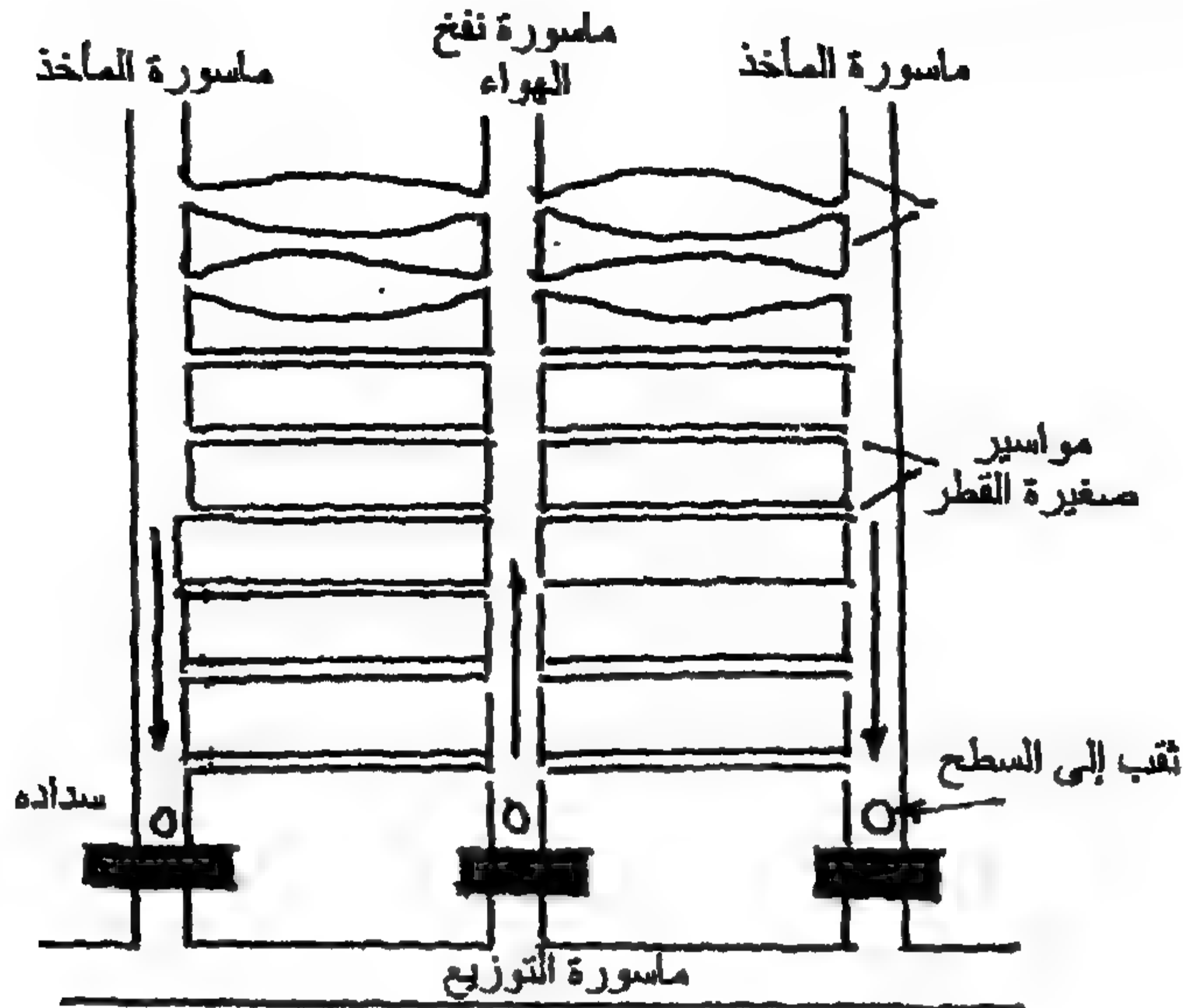
يوجد فى الاتحاد السوفيتى سابقاً بعض منشآت الإنتاج للغاز بهذه الطريقة وذلك لتوليد الطاقة الكهربائية. المناسب هو الفحم البيتومينى ودون البيتومينى والفحم البنى الناضج، حيث تلك الرواسب يتم تغويزها تحت سطح الأرض باستخدام الهواء والأكسجين كمجال تغويز (Gasflying medium).

يتم عمل ثقوب (Boreholes) عميقة عمودية جنباً إلى جنب فى الأرض (حيث توجد رواسب الفحم) وذلك للإمداد بمجال التغويز (الهواء/ الأكسجين)، ويأخذ وقود الغاز المنتج. يتم عمل توصيل تحت الأرض ما بين المدخل (مجال التغويز) ومخرج الغاز المنتج شكل رقم (82).



شكل رقم (82) طريقة للتغويز تحت الأرض

فى نظام البئر العمودى (Shaft)، يتم عمل سراديب (Galleries) متوازية خلال طبقة الفحم ثم توصيلها بعمل ثقوب رأسية خلال طبقة الفحم. يتم إشعال الثقوب الرأسية بالتتالى أو فى مجموعات صغيرة. يتم تمرير الهواء خلال أحد الثقوب والغاز المنتج من الآخر شكل رقم (83).



شكل رقم (83) التغويز تحت الأرض للفحم

التغويز تحت الأرض للفحم يوفر عدم الحاجة إلى استخراجيه ويسهل من استخدام عروق الفحم مع ترك الفحم في المنجم.

الغاز المنتج يستخدم كوقود وفي صناعة الغاز للأمونيا، الميثانول، الوقود السائل. ولكن التغويز تحت الأرض للفحم ليس واسع الانتشار حالياً ولكن في المستقبل يمكن أن يصبح منافساً مع زيادة تكاليف الاستخراج وتغويز الفحم بالطرق الأخرى.

الفصل السابع والعشرين

الغاز الطبيعي، الغاز البترولي المسال، وغازات التكسير

Natural gas, Liquified petroleum gas and refinery gases

27

1- الغاز الطبيعي :

الغاز الطبيعي هو خليط من الهيدروكربونات البارافينية، الذي فيه غاز الميثان هو المكون الرئيسي. يوجد الغاز الطبيعي في حقول الغاز تحت سطح الأرض (وعلى عمق يصل إلى 15000 قدم من سطح الأرض) وكذلك يكون مصاحباً مع خام البترول في حقول البترول (على عمق 7500 قدم من سطح الأرض). بعد استخراجها من الآبار فإن الغاز الطبيعي تتم معالجته لإزالة المواد الصلبة. ثم تتم المعالجة لاستعادة الجازولين والغاز الطبيعي المسال. عندما يحتوى الغاز الطبيعي على مكثفات قليلة جداً التي يمكن استعادتها (أقل من 15 جرام/المتر المكعب) فإنه يعرف بالغاز الطبيعي الجاف، ويسمى الغاز الطبيعي للرطب إذا كان المكثف الذي يمكن استعادته يزيد عن 50 جرام/ المتر المكعب. هذا المكثف يتم استعادته ويسمى الجازولين الطبيعي الذي يستخدم في الخلط مع جازولين المحركات. المكثفات (الجازولين الطبيعي) الذي تتم استعادته من الغاز يتم بالضغط والتبريد أو بالامصاص على مادة مسامية صلبة.

مكونات وخواص الغاز الطبيعي طبقاً للجدول التالي (27/1)

المعايير	الغاز الجاف الخالي من الكبريت	الغاز الرطب الخالي من الكبريت
المكونات (الحجم %)		
CH ₄	96.91	77.22
C ₂ H ₆	1.33	11.18
C ₃ H ₈	0.19	5.83
C ₄ H ₁₀	0.05	2.34
C ₅ H ₁₂	0.02	1.18
CO ₂	0.82	0.8
N ₂	0.68	1.39
القيمة الحرارية الكلية، كيلو كالورى/م ³	9000	1200
(جاف)		
الغازية النوعية (الهواء = 1)	0.574	0.74

الغاز الطبيعي يحتوى على كميات كبيرة من CO_2 , N_2 زائد الهيليوم. كذلك أحياناً يوجد H_2S فى الغاز والذي تتم استعادته فى شكل عنصر الكبريت. الغاز الطبيعى الخالى من H_2S يسمى الغاز الحلو.

الغاز الطبيعى يستخدم فى الطهى، وفى أفران عملية التسخين المنزلى والصناعى وفى الخلايا. وهو يستخدم كذلك فى إنتاج الأسمدة وكمصدر للكربون والهيدروجين فى الصناعات الكيمائية.

يتم توصيل الغاز الطبيعى إلى المستهلك بواسطة شبكة من خطوط المواسير (ذات قطر من 0.5 إلى 0.6 متر) من حقل البترول (بعد المعالجة) عند ضغط من 15 - 30 كيلو جرام/سم². فى الجو البارد يجب تجفيف الغاز لتجنب انسداد خطوط المواسير بسبب تكون بلورات التميؤ لكل من الميثان، الإيثان، البروبين، أيزوبيوتين والتي تكون مواد صلبة ثابتة عند درجة حرارة أقل من 19°م.

فى الولايات المتحدة يستخدم الغاز الطبيعى على نطاق واسع فى التدفئة المنزلية، وطهى الطعام، حيث شبكة الغاز الكبيرة جعلته متاح فى كل منزل. ملحق (ب) بيانات عن تكوين وتقنيات الغاز الطبيعى.

2. غاز البترول المسال: (Liquified Petroleum gs)

غاز البترول المسال هو أساساً خليط من البروبين والبيوتين (Propane and Butane) يستخدم أساساً كغاز للطهى فى الأفران المنزلية وكذلك فى التسخين الصناعى فى الأفران (مثل أفران التسخين للتليدين Annealing). C_3 (البروبين ..الخ)، C_4 (البيوتين ..الخ) هم من الهيدروكربونات التى من السهل تسيلها عند درجة حرارة الغرفة مع استخدام القليل جداً من الضغط. لذلك فإن كلاً من البروبين والبيوتين يتم تسيله وتخزينه ونقله فى أسطوانات خفيفة. عموماً يتم استخدام خليط من 80% بيوتين (Butane)، 20% بروبين (Propane) لملء أسطوانات غاز البترول المسال (وكذلك يسمى الغاز المعبأ). يتم تحضير غاز البترول المسال من الغاز الطبيعى الرطب ومن غازات التكسير. حتى أن البيوتين والبروبين النقى يتم كذلك تسيلهم واستخدامهما كوقود. غاز البترول المسال له قيمة حرارية مرتفعة، وجاذبية نوعية عالية، وله متطلبات هواء عالية وسرعات لهب منخفضة. غاز البترول المسال ليس له رائحة، لذلك فإنه يتم إضافات مواد ذات رائحة مثل الكحوليات الكبريتية (Mercaptans) أو السلفيدات (Sulphides) لسهولة اكتشاف تسربه من الأسطوانات حيث الرائحة المنفردة

لذلك الإضافات. أخف درجة من غاز البترول المسال التجارى تحتوى على 90% بروبين، 10% بيوتين.

غاز البترول المسال هو وقود منزلى محبب نظراً لحقيقة احتوائه على تركيزات كبيرة من الطاقة الحرارية فى أسطوانة صغيرة محمولة. كما أنه وقود مفضل فى التسخين الصناعى حيث لا يوجد وقود بديل.

خواص غاز البترول المسال موضحة فى الجدول التالى:

جدول (27/2) خواص غاز البترول المسال

النوع	ضغط السيولة عند درجة حرارة الغرفة	القيمة الحرارية الكلىة كيلو كالورى/م ³ جاف	الجانبية النوعية (الهواء =1)	حدود قابلية الالتهاب فى الهواء	متطلبات الهواء النظرية م ³ /م ³	نسبة الكبريت %
بيوتين نقي	3	30680	2	8.5-1.9	30.94	0.02
بروبين نقي	10	23670	1.52	9.5-2.2	23.8	0.02

كذلك يستخدم البروبين والبيوتين لإثراء الغازات ذات القيمة الحرارية المنخفضة فى إمدادات غاز المدينة حتى حدود الجانبية النوعية المسموح بها. كذلك فإنه يتم تخفيف البيوتين بالهواء للحصول على الوقود المناسب ذو معدل انطلاق الحرارة المحكم. خليط من 20% بيوتين ، 80% هواء له قيمة حرارية 6136 كيلو كالورى/المتر المكعب وهو خارج حدود القابلية للالتهاب للبيوتين فى الهواء. فى الحقيقة فإن غاز البترول المسال المستخدم فى التسخين المنزلى يتم تخفيفه بإضافة النيتروجين الخامل أو الهواء المخفض قيمته الحرارية العالية بهدف الحصول على معدل انطلاق حرارة محكم فى الأفران المنزلية التى لا تتطلب درجة حرارة عالية. كمية الهواء/ الغاز الخامل المضاف بحيث تكون خارج حدود القابلية للالتهاب لغاز البترول المسال والتى هى حوالى 2-9% غاز البترول المسال فى خليط من غاز البترول المسال والهواء.

كذلك يستخدم البروبين والبيوتين فى إنتاج البتروكيماويات. نظراً لأن غاز البترول المسال أثقل من الهواء فإنه يرسب إلى أسفل عند تسربه من الأسطوانة. فى بعض الحالات يتم كذلك تسيل الغاز الطبيعى الغنى بالميثان وبيع كغاز معبأ فى أسطوانات. فى تلك الحالة فإنه يسمى الغاز الطبيعى المسال.

غازات التكرير (Refinery gases)

الغازات المنتجة أثناء التقطير، التكسير وعمليات التصنيع الأخرى للبترول وأجزاؤه التي تحتوى البارافينات (مثل الميثان، الإيثان، البروبين، البيوتين)، الأليفنز (Olefins) (مثل، Ethylene , Propene)، كبريتيد الهيدروجين والهيدروجين تسمى غازات التكرير. مجال المكونات فى هذه الغازات كالاتى:

Propene + Propane	= 40 – 55%
Butene + Butane	= 4p to 30%
Ethylene + Ethane	= 8 -12%
Methane	= 8 – 12%
Hydrogen	= 6-8%
H ₂ S	= 6 – 8%

القيمة الحرارية كيلو كالورى/م³ = 20500

الجاذبية النوعية (الهواء = 1) = 1.35

عادة، C₃ , C₄ من الهيدروكربونات (مثل Propane, Butene, butane, propene) يتم فصلها من غازات التكرير بالتسييل والبيع فى شكل غاز مسال معبأ. بالمثل يتم استعادة الكبريت من كبريتيد الهيدروجين. يستخدم الهيدروجين والهيدروكربونات الاعلا فى تصنيع الكيماويات، الأسمدة والبلاستيك، وهذه يمكن استخدامها لإثراء غاز الاستصباح كذلك (town gas). الفائض من هذا الغاز بعد الاستخدامات السابقة يتم حرقه فى الهواء.

الفصل الثامن والعشرين

الغاز المنتج (غاز المولدات) وغاز الماء

Producer gas and water gas

28

١- الغاز المنتج :

الغاز المنتج يشتمل غالباً على CO ، H_2 وينتج في فرن يسمى المنتج (Producer) وذلك بنفخ الهواء أو خليط من الهواء والبخار خلال طبقة ساخنة من الوقود الصلب (الفحم/ الكوك).

في منتج الغاز البسيط يتم نفخ الهواء الجاف خلال طبقة من الفحم/ الكوك بالعمق الكافي وعند درجة حرارة عالية، الغاز المنتج يتكون من CO ، N_2 بنسبة 1:2 بالحجم، مع قليل من CO_2 ، H_2 . في حالة استخدام الفحم في ظروف مشابهة، فإن الغاز يحتوي على هيدروجين إضافي والميثان المنبثق من المادة المتطايرة للفحم. تم تطوير طريقة الإنتاج السابقة حيث أن الارتفاع العالي لدرجة حرارة طبقة الوقود والكثير من الحرارة الكامنة في الوقود تترك الغاز المنتج في شكل حرارة ملموسة للغاز. سلبية أخرى، هي أنه بسبب درجة الحرارة فإن الرماد يمكن أن ينصهر وحدث تكوين للحبيبات (Clinker).

طريقة أخرى كانت قد تم تطويرها بإضافة البخار إلى اللفحة (Plast) لزيادة الكفاءة الحرارية وتلطيف درجة حرارة طبقة الوقود بتوليد غاز احتراق إضافي بتفاعل البخار مع الكربون طبقاً للآتي:



والذي يحدث مع امتصاص حرارة.

الغاز المنتج الذي يتم إنتاجه إما من الفحم أو الكوك، تحت ظروف التشغيل العادية له المكونات (بالحجم %) خلال المجال الآتي:

$$\text{CO}_2 = 4-6\% \quad , \quad \text{CO} = 20-30\% \quad , \quad \text{H}_2 = 11-20\%$$

$$\text{CH}_4 = \text{صفر} - 3\% \quad , \quad \text{N}_2 = 46-55\%$$

القيمة الحرارية = 1250 - 1550 كيلو كالورى/م³

الجاذبية النوعية = 0.85 - 0.9

متطلبات الهواء = 1 - 1.3 م³/م³

كذلك فإن الغاز المنتج يمكن أن يحتوى على البخار، أبخرة القار، مركب الكبريت، NH₃ بكمية قليلة.

الأنواع الشائعة للغاز المنتج هي الغرف الأسطوانية الرأسية حيث يتم تغذيتها المستمرة بالوقود من القمة. يتم نفخ الهواء خلال مصبغة حديدية عند القاع، وخروج الغاز يكون من أعلا.

الرماد والحبيبات يتم صرفهما عند الشبكة الحديدية. الغرفة يمكن أن تكون مبطنة بالطوب الحرارى، أو يمكن أن يكون لها غلاف محيطى للماء الذى فيه يتم رفع البخار لإضافته إلى اللافح (Blast).

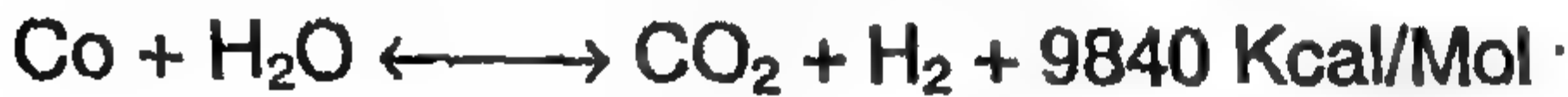
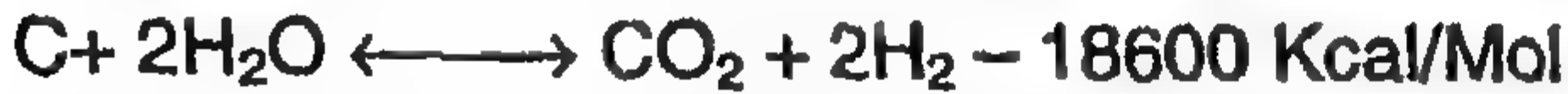
التفاعلات في منتج الغاز:

التفاعلات الكيميائية الرئيسية في وحدة تصنيع غاز الإنتاج باستخدام الفحم/الكوك كوقود واللافح الرطب (الهواء + البخار) للتغويز هي كالاتى:

تفاعل الهواء - الكربون :



تفاعل البخار - الكربون :



تفاعل تكوين الميثان (Methanation reaction)



عملية الغاز المنتج تكون مفضلة بواسطة درجة الحرارة العالية لطبقة الوقود، الوقت اللازم لالتصاق اللافح مع الوقود (أى طبقة وقود سميكة) ووقود نشط.

غاز المنتج بنفخ الهواء الجاف هو خليط ثلثه من CO والثلثين من النيتروجين، قيمته الحرارية وكفاءة الغاز البارد قليلة. كل تلك العيوب تزال باستخدام لافح رطب أى بإضافة البخار إلى الهواء اللافح. مميزات استخدام اللافح الرطب هى:

- زيادة المكونات الكلية للمواد القابلة للاحتراق ($CH_4 + H_2 + CO$) وانخفاض المحتوى من المواد الخاملة ($N_2 + CO_2$) وبذا تزداد القيمة الحرارية.
- جزء من الحرارة الملموسة المنطلقة باحتراق الكربون يتحول إلى حرارة كافية للهيدروجين وأول أكسيد الكربون. كفاءة الغاز البارد اللافح الرطب المنتج تكون أعلا من تلك لنفخ الهواء فقط إلى المنتج.
- التفاعل الماص للحرارة بين الكربون والبخار يمنع تكوين الخبث.

العوامل المؤثرة على مكونات الغاز المنتج:

طبيعة الوقود :

الفحم البيتوميني ذو المحتوى العالى من المواد المتطايرة ينتج غاز غنى، محتوياً على نسبة صغيرة من الميثان. كذلك فإن أبخرة القار تثرى الغاز عند استخدامها ساخنة. الكوك ينتج غاز خالى من أبخرة القار.

درجة حرارة التشغيل:

درجة الحرارة المنخفضة تزيد من إنتاجه CO_2 . درجة الحرارة المرتفعة تزيد من إنتاجية CO.

تأثير البخار :

الماء فى شحنة غذاء أو فحم أو البخار فى لفح الهواء يزيد من نسبة الهيدروجين وأول أكسيد الكربون فى الغاز، لذلك ترتفع القيمة الحرارية. فى حالة زيادة إضافة البخار، فإن درجة حرارة التغويز تنخفض، يزداد تكوين CO_2 وتقل القيمة الحرارية للغاز. فى حالة عدم إضافة البخار فإنه توجد فرص لتكوين الخبث.

الملوثات فى غاز المنتج الخام وتأثيراتها:

البخار : البخار يقلل من درجة حرارة اللهب.

القار : يزيد القيمة الحرارية للغاز، ودرجة حرارة اللهب، وخواص الانتقال الحرارى النسبى.

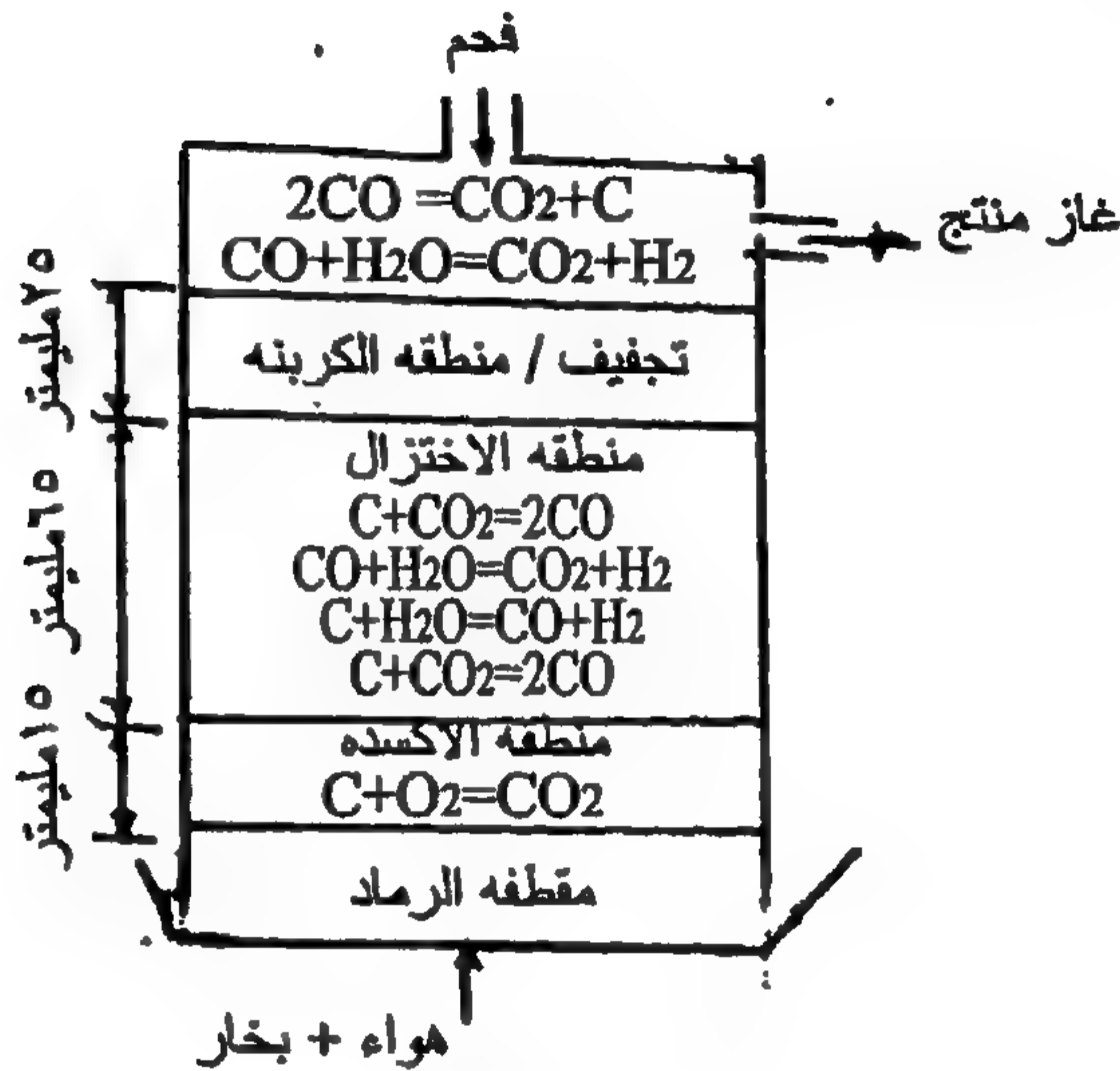
الغبار : يجب إزالته بمصائد الغبار، السيلكونات، المرسبات الكهروستاتيكية..الخ. تجنباً للتراكم وانسداد مواسير الغاز.

الكبريت: يلزم إزالته لتجنب التآكل والتلوث الجوى.

الأمونيا : توجد الأمونيا فى غاز الإنتاج أكثر منه فى غاز الفحم.

مناطق التفاعل فى وحدة الإنتاج :

طبقة الوقود فى وحدة الإنتاج تقع على شبكة معدنية مقسمة إلى عدد من مناطق التفاعل وهى منطقة الرماد، منطقة الأكسدة، منطقة الاختزال، منطقة التجفيف/ الكربنة مع عمق طبقة الوقود.



الشكل رقم (84)

منطقة الرماد :

تيار الهواء -البخار يتم تسخينه المسبق بمنطقة الرماد والتي توزع بانتظام التيار وتحمى الشبكة الحديدية من زيادة الحرارة. منطقة الرماد يمكن اعتبارها من الشبكة الحديدية إلى المستوى الذى عنده الوقود الساقط يظل محتوياً كربون الحرق. سمك المنطقة يمكن أن يتغير بالتحكم فى معدل إزالة الرماد ويجب أن يكون كافياً لمنع التسخين الزائد للشبكة الحديدية باللهب.

منطقة الاحتراق (أو الأكسدة) :

فى هذه المنطقة يتفاعل الأكسجين فى تيار الهواء مع الكربون فى الوقود. الأكسجين فى تيار الهواء يستهلك كلية بعد المرور خلال طبقة رقيقة من الفحم (حوالى 75 ملليمتر). عينات الغاز التى أخذت من هذه المنطقة أظهرت أن الناتج الرئيسى

للاحتراق هو CO_2 . بسبب ارتفاع حرارة احتراق الكربون إلى CO_2 ، فإن درجة الحرارة التي يصل إليها الوقود في هذه المنطقة هي الأعلى في طبقة الوقود. كل الأكسجين يتم استهلاكه خلال المنطقة. تركيز CO_2 يصل إلى أقصاه عند قمة منطقة الأكسدة حيث بداية ظهور CO .

منطقة الاختزال :

هذه المنطقة تمتد من المستوى حيث لا توجد كمية ملحوظة من الأكسجين الحر في الغاز لحين عدم حدوث تفاعل للكربون المثبت مع CO_2 وبخار الماء. الغاز الذي يدخل هذه المنطقة من أسفل له محتوى عالي من CO_2 وبخار الماء، ويكون عند درجة حرارة مرتفعة. عند درجة حرارة من 1100 إلى 1200°م التي عندها يتم تسخين الوقود عند قاعدة هذه المنطقة، فإن التفاعل مثل :



يكون سريعاً جداً بحيث أن محتوى الغازات القابلة للاحتراق (H_2 , CO) يرتفع سريعاً ويقل المحتوى من CO_2 وبخار الماء، مع مرور الغاز خلال منطقة الاختزال. نظراً لأن تلك التفاعلات ماصة للحرارة (Endothermic) فإن درجة الحرارة تقل مع زيادة الارتفاع فوق الشبكة المعدنية ومستوى الهبوط هو 800°م، حيث لا يحدث أي تغويز للكربون المثبت بالتفاعلات السابقة.

منطقة التجفيف / الكربنة:

شحنة الوقود الطازج التي يتم تغذيتها من أعلا الطبقة تلتصق مع الوقود الذي تم تسخينه مسبقاً ومع الغازات الساخنة التي تترك منطقة الاختزال. يحدث له التجفيف الجيد/ والتسخين المسبق و (في حالة الوقود من الفحم) يتكربن، مضيفاً بخار الماء، أبخرة القار، وغازات الكربنة إلى الغاز الذي يترك وحدة الإنتاج.

القيمة الحرارية للغاز المنتج تقل قليلاً في الفضاء الغازي (Gas space) بسبب التفاعلات الآتية:



الوقود المستخدم في صناعة غاز الإنتاج :

يمكن تصنيع غاز الإنتاج من أي وقود صلب، المخلفات الخشبية، الفحم الحجري، ومن جميع أنواع الفحم، والكوك.

حجم حبيبات الفحم شديد الأهمية، تساوى وتجانس الحجم يوفر طبقة وقود متجانسة وبالتالي أفضل الظروف للتصنيع. فى حالة الفحم البيتومينى فإن أفضل حجم هو من 30 ملليمتر إلى 20 ملليمتر مع أدنى كمية من الرماد. زيادة الغبار تسبب مساحات ذات مقاومة محلية عالية فى طبقة الوقود ونتيجة لذلك، فإن التيار اللافح يتبع خطوط أدنى مقاومة حيث غالبية الطبقة يكون مفتوحاً ويحدث تحديد لمسارات التيار (Channelling). كذلك فإن الكتل الضخمة تسبب عدم التجانس فى الطبقة. خلال حدود صغر حجم الحبيبات يمكن أن يسبب صغر للطبقة، ولكن فى نفس الوقت، فإن المعدل المسموح به للتغويز يمكن أن يقل على حساب احتمال حمل المواد الدقيقة مع الغاز.

الرماد يفضل أن يكون قليلاً، ولكن النوعية أكثر أهمية من الكم. حيث أن الرماد الذى يكون من السهل انصهاره منتجاً خبث (Clinker) وينتج عن ذلك انخفاض فى نوعية الغاز. عند استخدام الفحم الذى سبق تخزينه لمدة طويلة فإن تكوين الخبث لا يمكن تجنبه، درجة حرارة التشبع لتيار اللفح يجب رفعها لتبريد قاع اللهب، هذا يمكن أن يؤدي إلى خفض فى نوعية الغاز وفى الكفاءة.

لأغراض معينة، فإن المحتوى من الكبريت يمكن أن يكون هاماً. تقريباً ثلاثة أرباع الكبريت فى الوقود يتم تغويزه، أساساً فى شكل كبريتيد الهيدروجين، وجزئيات فى شكل مركبات عضوية كذلك. حيث يوجد احتمال خطورة (ومن وجود الكبريت فى الغاز) تلوث المادة الجارية تسخينها، فإنه إما أن يتم استخدام وقود ذو محتوى منخفض من الكبريت أو تنقية الغاز من الكبريت.

زيادة الرطوبة تعتبر من العيوب، فى حالة زيادتها عن 10% (كمثال) فإن سمك طبقة الوقود سوف يزداد حيث الرطوبة قد تتبخر على حساب جزء من الحرارة الملموسة فى الغاز قبل وصول الوقود إلى المناطق النشطة للهب.

زيادة الرطوبة فى الوقود، تقلل من درجة حرارة الغاز الذى يخرج من وحدة الإنتاج. كمية الحرارة فى الغاز تكون هى نفسها، رغم أن جزء يكون كامناً فى البخار. لذلك فإنه فى حالة تبريد الغاز قبل الاستخدام، فإن الكمية الكلية للحرارة اللازم إزالتها تظل بدون تغيير.

للاستخدام فى وحدة إنتاج الغاز، فإن الفحم يجب أن يكون غير قابل للتكويك إذا سخن بمعزل عن الهواء (Noncaking)، أو على الأكثر ضعيف التحول إلى الكوك. الفحم شديد التحول إلى الكوك يجب تجنبه، فهو يسبب عدم استواء لطبقة الكوك بسبب تكوين كتل من الكوك التى تسبب تقنطر وعدم ثبات التسوية للوقود. (التحريك الزائد

للجمر (Poking) يعتبر ضروري وذلك لتكسير الكوك، من الصعب منع تكوين القنوات (Channelling، ومعدل التغويز يهبط). أفضل أنواع الفحم هو من المجموعات 800 و 900 التى تنتج مخلفات Gray king، من A إلى D. زيادة المواد المتطايرة مفيد ذلك لأن الغاز يكون غنى بالمنتجات ذات التحلل الحرارى للفحم.

عادة يستخدم الأنثراثيت وشبه الأنثراثيت وذلك عند الاستخدام المستقبلى للغاز فى محركات الغاز. ذلك الوقود ينتج قار أقل مقارنة بالكوك البيتومينى ولذلك فإن الغاز يتطلب نظافة أقل. بالإضافة إلى أن تكوين الخبث يكون أقل كذلك.

الكوك وقود جيد ولكن الغاز يكون ذو قيمة حرارية أقل بسبب أن المحتوى من الميثان يكون قليلا، 0.5% مقارنة بنسبة 2.5-3% من الفحم.

مكونات وخواص الغاز المنتج باستخدام أنواع من الوقود طبقا للجدول (28/1):

تيار لافح رطب مع وقود مثل			تيار هواء جاف مع الكوك	مكونات وخواص غاز الإنتاج
فحم	كوك	أنثراثيت		
4	5	6	1	المكونات (% بالحجم) CO ₂
0.4	-	-	-	CmHn
-	-	-	-	Oz
29.0	29.0	26.0	33.5	CO
12	11	17	1.5	H ₂
2.6	0.5	1.2	-	CH ₄
52	54.2	49.8	64	N ₂
1550	1260	1420	1060	الخواص: القيمة الحرارية الكلية كيلو كالورى/ كجرام
0.87	0.9	0.85	0.98	الجاذبية النوعية
1.28	1.0	-	-	متطلبات الهواء النظرية م ³ /م ³

استخدام الغاز المنتج : (Uses of producer gas)

يستخدم هذا الغاز فى إشعال الأفران (صهر الزجاج وصناعة الصلب فى أفران المجرمة المكشوفة)، تسخين فرن الكوك وفى محركات الاحتراق الداخلى.

الغاز المنتج لإطلاق النار فى صهر الزجاج وأفران المجرمة المكشوفة:

من الحقائق المؤكدة أن الغاز المناسب لإطلاق النار فى أفران المجرمة المكشوفة وأحواض الزجاج يجب أن يحتوى على نسبة عالية من أول أكسيد الكربون كلما أمكن

وبما لا يزيد عن 10-12% هيدروجين. حيث مع زيادة الهيدروجين في الغاز، فإن أول أكسيد الكربون يقل طبقاً لذلك، ولكن بينما أن هذا يسبب خفضاً في القيمة الحرارية الصافية للغاز، فإن مناسبتة لصهر الصلب تتخفض بسرعة أكثر من القيمة الحرارية.

بعيداً عن القيمة الحرارية يوجد عاملان لهما أهمية نحو تعيين قيمة الوقود الغاز وهما: الإشعاع من اللهب، معدل انتشار اللهب في خليط الحرق.

عيب النسب العالية للهيدروجين تبدو أكثر التصاقاً مع المعدل الزائد لانتشار اللهب والذي ينتج من ارتفاع في نسبة الهيدروجين. لذلك، فإن زيادة المحتوى من الهيدروجين، تسبب لهباً قصيراً، بما يجعل من الصعب استمرار غرفة الفرن مملوءة بغاز الحرق. زيادة معدل انتشار اللهب، تسبب زيادة في ميل اللهب للحرق نحو الخلف والنتيجة هي خطورة التلف للمواد الحرارية. هذا بالإضافة إلى أن الخبرة أظهرت أن تلف حوائط الطوب في أفران صهر الصلب يكون سريعاً عندما يحتوى غاز الإنتاج على نسبة عالية من الهيدروجين.

طالما أن محتوى الهيدروجين في الغاز لا يزيد عن 12-13%، فإن كفاءة فرن صناعة الصلب لا تعتمد على نسبة الهيدروجين، ولكن، مع زيادة الهيدروجين إلى أكثر من 13% فإن الكفاءة تقل.

مكونات غاز الإنتاج المناسب للحرق في الفرن هي:



الغاز بتلك المكونات يتم توليده بتغويز فحم البيتومين المناسب في تيار لافح من خليط من الهواء/ البخار، حيث درجة حرارة التشبع للبخار تكون 50°م. الغاز يجب أن يدخل المولدات المشبعة ببخار الماء عند حوالي 20°م، ويدخل عندئذ الفرن عند درجة حرارة ما بين 1000 إلى 1200°م مع عدم حدوث تغير في المكونات.

الغاز المنتج في الاستخدام في محركات الاحتراق الداخلي:

الاعتبار الأول هو أن القيمة الحرارية للغاز يجب أن تكون عالية، المحتوى من المواد القابلة للاحتراق يكون مرتفعاً. درجة حرارة التشبع للتيار اللافح ليست ذات أهمية. الغاز المستخدم في محركات الاحتراق الداخلي يجب أن يكون نظيفاً من القار والأتربة وكذلك يكون بارداً عند درجة حرارة الجو قبل دخوله إلى المحرك.

2. غاز الماء: (Water gas)

غاز الماء هو غاز ذو قيمة حرارية متوسطة (حوالي 2800 كيلو كالورى/م³) ويشمل أساساً CO ، H. يتم تحضير غاز الماء بتأثير بخار الماء المحمص (Super heated steam) على طبقة من الكوك/ الفحم الساخن عند حوالي 1000 م° طبقات للتفاعل $C + H_2O = CO + H_2 - 28 \text{ K Cal/KMol}$ نظراً لأن التفاعل السابق هو تفاعل ماص للحرارة، فإن الفحم يصير بارداً بعد دقائق قليلة ويتقدم التفاعل بطريقة مختلفة لتكوين H_2, CO_2 بدلاً من غاز الماء $(H_2 + CO)$.

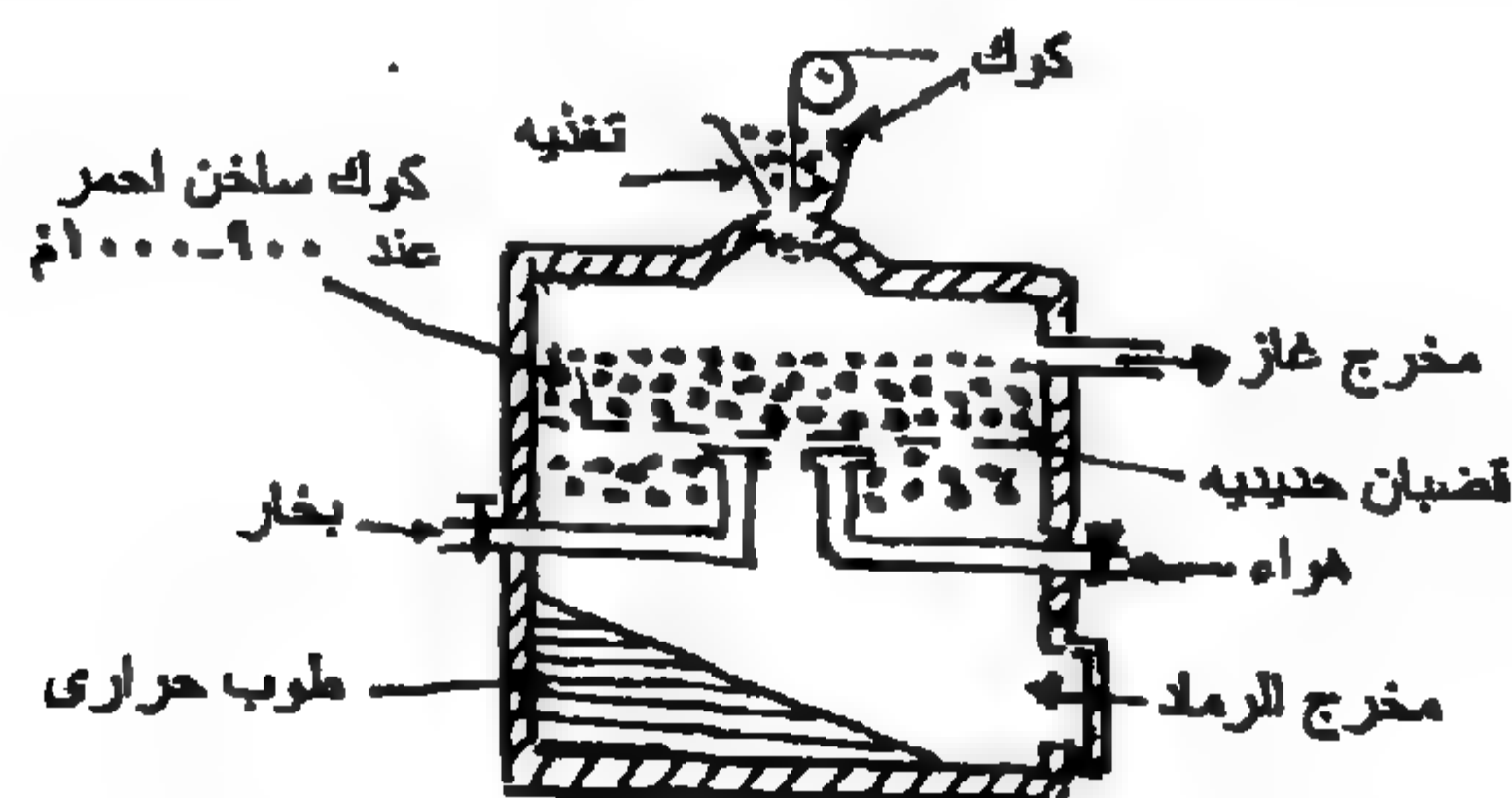


لتجنب التفاعل السابق الغير مرغوب فيه، فإن تيار البخار يتم استبداله بشكل متقطع بتيار من الهواء. الآن يحدث التفاعل الآتى:



لذلك، وبسبب التفاعل المنتج للحرارة فإن درجة حرارة الكربون ترتفع ثانياً وعندما تزيد درجة الحرارة عن 1000 م° يتم إيقاف دخول الهواء وإدخال البخار ثانياً. لذلك، فإنه فى مصانع الغاز الحديثة يتم لفح تيار الهواء والبخار بالتبادل. فترة لفح تيار البخار (اللفح البارد) هي عادة 4 دقائق بينما فترة لفح الهواء (اللفح الساخن) تكون قصيرة (حوالى من 1-2 دقيقة) يتم ضبط استمرار هذه الفترات بالطريقة التى تمكن من الحصول على أقصى إنتاجية.

مولد غاز الماء عبارة عن وعاء أسطوانى مصنوع من الصلب، ويكون بارتفاع 4-5 متر وبقطر 2.3 متر. القمة تكون مزودة بقادوس لإضافة الكوك. مخرج غاز الماء يتم تجهيزه قريباً من القمة. وله مدخلين منفصلين لدخول البخار والهواء. عند القاع، يكون مخرج الرماد المتكون. تصنيع غاز الماء موضح فى الشكل (85).



شكل رقم (85) صناعة غاز الماء

أثناء دفع البخار، يتم إنتاج غاز الماء. لذلك، يتم خروجه خلال مخرج غاز الماء. على الجانب الآخر، يتكون كلاً من النيتروجين، ثاني أكسيد الكربون، وأول أكسيد الكربون أثناء دفع الهواء. وهذه يسمح لها بالخروج في الجو. لذلك فإن صناعة غاز الماء تكون متقطعة.

أفضل وقود لصناعة غاز الماء هو الكوك الصلب وفحم الأنثرايث. مكونات غاز الماء التقليدية هي كالاتي:

$H_2 = 48-51\%$ ، $CO = 40-42\%$ ، $CH_4 = 0.1 - 0.5\%$ ، $CO_2 = 3-5\%$ ، $N_2 = 3-6\%$.

المتطلبات النظرية لهواء الحرق = $2 - 2.5$ م³/م³ من الغاز

القيمة الحرارية = $2500 - 2800$ كيلو كالورى/م³.

الجاذبية النوعية = $0.5 - 0.55$ (الهواء = 1)

غاز الماء يسمى كذلك غاز الماء الأزرق أو ببساطة الغاز الأزرق حيث يشعل بلهب أزرق بسبب وجود كمية كبيرة من أول أكسيد الكربون.

استخدام غاز الماء :

يستخدم غاز الماء كوقود في الأفران. عادة يتم إثراؤه بـغاز الهيدروكربون المضاف (غاز الزيت) والخليط يسمى غاز الماء المكربن الذى له قيمة حرارية عالية. وهو يستخدم كذلك كمصدر للهيدروجين لتصنيع الأمونيا فى مصانع السماد.

عند إنتاج غاز الماء بهدف تصنيع الأمونيا، فإن نسبة من الهواء يتم إضافتها إلى البخار للحصول على خليط من H_2 ، CO ، CO_2 ، N_2 هذا يسمى شبه غاز الماء (Semi water gas). مع المعالجة المناسبة يتم عمل خليط من النيتروجين والهيدروجين بالنسب المطلوبة من هذا الغاز.

غاز الماء المكربن (Carburetted water gas)

القيمة الحرارية لغاز الماء ضعيفة جداً نحو الاستخدام كوقود غاز مؤثر فى شبكة توزيع المدينة. ولكن هذا الغاز يمكن إثراؤه لعمل غاز الماء المكربن بالخلط مع بخار زيت هيدروكربون (له قيمة حرارية مرتفعة من $10000 - 13000$ كيلو كالورى/م³). طريقة عمل غاز الماء المكربن تتضمن تغويز كلاً من الفحم وكذلك الزيت ثم خلطهما معاً (غاز الزيت + غاز الفحم). هذا يعنى أن غاز الماء المكربن هو خليط من غاز الماء وغاز الزيت.

يتم تصنيع غاز الماء المكريّن بتمرير غاز الماء خلال غرفة ساخنة والتي تسمى المكريّن (Carburettor) حيث يتم فيها رش زيت الهيدروكربون. الزيت يحدث له تكسير وينتج ميثان، إيثان، إيثيلين وبروبين وهيدروكربونات أخرى غير مشبعة التي لها قيم حرارية مرتفعة. خليط الغاز الناتج هو غاز الماء المكريّن الذي له قيمة حرارية عالية حتى 4300 كيلو كالورى/م³.

المكونات التقليدية وخواص غاز الماء المكريّن هي كالاتى:

$\text{CO}_2 = 5.6\%$ ، $\text{CmHn} = 7\%$ ، $\text{O}_2 = 0.4\%$ ، $\text{CO} = 30.5\%$ ، $\text{H}_2 = 37\%$ ،
 $\text{CH}_4 = 14\%$ ، $\text{N}_2 = 5.5\%$.

القيمة الحرارية الكلية = 4770 كيلو كالورى/م³ (جاف)

الجاذبية النوعية = 0.63 (الهواء = 1)

متطلبات هواء الاحتراق النظرية = 4.27 م³/م³ غاز

وحدة تصنيع غاز الماء المكريّن تشمل عدد اثنين وحدة إضافية وهما المكريّن والسخان الفائق (Super Heater) بجانب مولد غاز الماء. الزيت المستخدم فى الكربنة هو جزء بترولى خفيف (الغليان من 200 م إلى 300 م) مكوناته أساساً هي البارافينات (Paraffins).

الفصل التاسع والعشرين

غاز الفرن العالى، فرن الكوك وغاز المحول

Blast Furnace Gas, Coke Oven Gas And Converter Gas

29

كل غازات الوقود الثلاثة تلك يتم إنتاجها (كمنتجات ووقود إضافية) وتستخدم فى مصانع الصلب المدمجة.

الغاز الفرن العالى:

غاز الفرن العالى هو غاز إنتاج (Producer gas) ذو نوعية متدنية والذي يصنع بالحرق الجزئى للكوك المستخدم فى الفرن العالى ومعدل بالاختزال الجزئى لخام الحديد. وهو منتج ثانوى لفرن الحديد العالى. عند تصنيع الحديد الغفل (Pig Iron)، وعند دخول الهواء إلى قصبه الفرن (ممر الهواء إلى الفرن - Tuyers)، فإن أكسجين الهواء يتفاعل مع الكوك. الغاز الناتج يمر إلى أعلا خلال الفرن القائم [Shaft furnace] الذى يشحن من أعلا ويفرغ من أسفل] الذى تم شحنه بالكوك، خام الحديد، المنجنيز، الكوارتز، الحجر الجيرى، الدولوميت، المواد المتلبدة المدمجة (Sinter)، وبعد عدد من التفاعلات الكيميائية، مخرجات مثل الغاز القابل للاحتراق الضعيف المحمل بالغبار الساخن.

التفاعلات الكيماوية التى تحدث فى الأفران العالية التى تنتج الغاز موضحة فى الجدول التالى (29/1) :

التفاعلات الكيميائية	درجة الحرارة °م	العمق أسفل خط التكديس (م)
$2Fe_2O_3 + 6CO = 4Fe + 6CO_2$ $Fe_2O_3 + CO_2 = FeO + CO$	450	3
$Fe + CO = FeO + C$ $3Fe_2O_3 + CO = 2Fe_3O_4 + CO$	575	6
$Fe_3O_4 + CO = 3FeO + CO_2$	650	9
$FeO + CO = Fe + CO_2$ $CO_2 + C = 2CO$ $CaCO_3 = CaO + CO_2$ $MgCO_3 = MgO + CO_2$ $Fe_3O_4 + C = 3FeO + CO$ $FeO + C = Fe + CO$	850	13
$3FeO + 4C = Fe_3C + 3CO$ $MnO + C = Mn + CO$ $CaO + Al_2O_3 + SiO_2$ كالسيوم ألومنيوم سليكية	1050	15
$MnO + C = Mn + CO$	1200	18
$3Fe + C = Fe_3C$ $CaO + Al_2O_3 + SiO_2 = Ca, A$ سيليكيت $FeS + CaO + C = Fe + CaS + CO$	1350	21
$SiO_2 + 2O + Fe \rightarrow FeSi + 2CO$	1900	27

إنتاجية غاز الفرن العالي:

حوالى 3 طن من غاز الفرن العالي يتم توليدها من إنتاج طن واحد من الحديد الغفل، معدل الكوك فى الفرن هو من 600 - 1050 كجرام/الطن من الحديد الغفل (Pig Iron). الإنتاجية الحجمية للغاز هي حوالى 2100 - 2800 متر مكعب/الطن من الحديد الغفل.

مكونات غاز الفرن العالي: مجال المكونات كالاتى:

المكونات	CO	H ₂	CO ₂	N ₂	O ₂	CmHn , NH ₃ , H ₂ S
النسبة بالحجم %	26-23	4.5-2	16-12	57-51	0.5-0.2	غالباً لا شئ

الفرن العالي يمكن اعتباره منتج للغاز الذى تحدث فيه تفاعلات أخرى قليلة بالإضافة إلى تفاعلات الإنتاج العادية. الغاز المنتج له محتوى عالى من ثانى أكسيد الكربون ومحتوى منخفض من الهيدروجين مقارنة بغاز المنتج (Producer gas).

رغم أن القيمة الحرارية لغاز الفرن العالي منخفضة جداً، بسبب كمية إنتاجه الضخمة من مصنع الصلب، فإنه يستخدم فى معظم أفران صناعة الصلب. فى مصانع الصلب الحديثة المدمجة يستخدم حوالى 30 - 35% من الغاز المنتج فى مواعد الفرن

العالى نفسه لتسخين تيار الهواء والباقى يكون متاحاً لأفران صناعة الصلب الأخرى. الغاز الزائد عادة يستخدم فى محطات الطاقة الحرارية المقيدة. بسبب انخفاض قيمته الحرارية فإنه يتم عادة تسخينه مسبقاً أو حرقه مع الهواء السابق تسخينه لإنتاج درجة حرارة اشتعال عالية.

الضغط لغاز الفرن العالى فى المواقع يجب ألا يقل عن 50 ملليمتر ماء لتجنب مخاطر ارتداد اللهب (Back firing) والانفجار فى الفرن. عادة يستخدم خزان الغاز (Gas Holder) من نوع الرأس الطافية لحفظ غاز الفرن العالى. كذلك فإن خزان الغاز هذا يحد من التغيرات فى ضغط الغاز فى حالة الانخفاض المفاجئ فى معدل الرياح فى الأفران العالية.

يتم إكتشاف تسرب غاز الفرن العالى فى الجو بواسطة أنابيب الكشف المستخدمة لأول أكسيد الكربون، حيث الغطاء الكيماوى الأصفر (السلفيد بالباليدوم) بداخلها يتحول إلى الأخضر عند التعرض لأول أكسيد الكربون طبقاً لتركيزه بالجزء فى المليون.

خواص غاز الفرن العالى:

هذا الغاز شديد السمية بسبب وجود أول أكسيد الكربون فى الغاز. مواسير وأوعية غاز الفرن العالى يجب أن تكون محكمة ضد التسرب. فى بعض الحالات الخليط من الغاز والهواء يكون خليط متفجر الذى يتفجر عند التصاقه مع أى مصدر للهب. خليط الغاز والهواء يمكن أن ينفجر قريباً من مواسير الغاز القريبة من المواقع وذلك فى حالة الانخفاض السريع فى ضغط الغاز فى حالة وصول اللهب داخل الماسورة. لذلك فإنه يلزم المحافظة بشدة على ضغط الغاز فى خطوط المواسير الحاملة للغاز.

جدول (29/2) مواصفات غاز الفرن العالي

الخواص	القيمة	ملاحظات
الكثافة كجرام/م ³	1.3 - 1.4 كجم/م ³	أقل من الهواء قليلاً (1.28 كجرام/م ³)
القيمة الحرارية كيلو كالورى/م ³	900-800	يحتوى على كثير من CO، قليل من H ₂ وله قيمة حرارية أقل كثيراً مقارنة بغاز فرن الكوك وغازات الوقود الأخرى.
محتوى الغبار المسموح به فى الغاز التنظيف، ملجرام/م ³	10 ملجرام/م ³	زيادة المحتوى من الغبار يحدث انسداد فى الموقد، خطوط المواسير، وترسيبات على سطح الانتقال الحرارى فى الأفران.
درجة حرارة الاشتعال	680°م	أعلا من الكثير من غازات الوقود.
درجة حرارة اللهب (التوهج) النظرية	1450°م	قليلة مقارنة بغازات الوقود الأخرى.
حدود الانفجار % الغاز فى خليط من الغاز والهواء	أقل من 37 أعلا من 71	زيادة حد الانفجار، خطر الانفجار يزداد
الضغط العادى للغاز فى خطوط المواسير، مليمتراً ماء	1000-900	لمنع حدوث ارتداد اللهب فى الموقد ولتحريك الغاز لمختلف الأفران الموجودة بعيداً لكون الهبوط فى الضغط سيزداد بسبب الكثافة العالية.
محتوى CO المسموح به فى الهواء (جزء فى المليون)	24	كمية أكبر من الهواء تسبب الصداغ، والدوخة .. الخ، 10000 جزء فى المليون يكون كافياً لإحداث الوفاة.
اللون، الرائحة، المذاق		لا لون له، ولا رائحة ولا مذاق طبيعى.

تصنيع ونظافة غاز الفرن العالي :

غاز الفرن العالي يترك الفرن عند درجة حرارة من 125 إلى 350°م وعند ضغط من 0.5 إلى 1.5 كجرام/سم² حاملاً معه بخار ماء ونسبة قصوى من الرماد 10-25 جرام من الرماد فى المتر المكعب. حجم حبيبه الرماد يتراوح من 0.1 ميكرون إلى 5 مليمتراً.

محتوى الغاز من الرماد يتغير مع الضغط العلوى للفرن. محتوى الغبار فى الضغط العلوى المنخفض للفرن العالى يكون كثيراً (بسبب زيادة الحجز للرماد بواسطة الغاز عالى السرعة) مقارنة بارتفاع الضغط العلوى للفرن.

فى المراحل الأولى المبكرة لتشغيل الفرن العالى، كان الغاز الخام الساخن يستخدم كما يأتى من الفرن بدون نظافة مسبباً مشاكل كثيرة مع المداخن، غرف الاحتراق، والمواقد بسبب الانسداد، المبادل الحرارى المقام عند قمة الفرن يستخدم لاستعادة الحرارة الملموسة للغاز الخام ولكن بدون الكثير من المشاكل التى تؤدى إلى إيقاف الفرن من آن إلى آخر، بما يقلل من إنتاجه والانتفاع به. حالياً يتم نظافة الغاز (فى جميع أنحاء العالم) قبل الاستخدام. تستخدم غرف الترسيب بالجاذبية لإزالة حبيبات الغبار الكبيرة، وتستخدم السيكلونات وأجهزة غسيل الغاز الرطبة (Wet scrubber) للحبيبات المتوسطة والمرسبات الإليكتروستاتيكية للحبيبات الدقيقة. يتم نقل الغاز النظيف (10 ملجرام غبار/م³) والبارد (30-40 م) خلال خطوط مواسير إلى مختلف الأفران لإزالة المكثفات من الغاز باستمرار. الفائض من غاز الفرن العالى الذى لا يمكن استخدامه فى الفرن يتم إطلاقه فى الجو بعد الحرق لكونه يحتوى على CO السام الذى يجب حرقه إلى CO₂ قبل صرفه.

خصائص غاز الفرن العالى:

- له قيمة حرارية منخفضة جداً 800 – 900 كيلو كالورى/م³ طبقاً لمعدل كوك الفرن العالى.
- له درجة حرارة اللهب النظرية منخفضة.
- له معدل منخفض من انتشار اللهب – أقل من أى وقود غاز آخر.
- له جاذبية نوعية مرتفعة – أعلا من كل غازات الوقود العادية.
- يحترق مع لهب أزرق غير مضئ.

تأثير السمية لغاز الفرن العالى:

عند استنشاق غاز الفرن العالى، فإن أول أكسيد الكربون الموجود فيه يتفاعل مع هيموجلوبين الدم مكوناً كاربوكسى هيموجلوبين حيث يفقده الأكسجين. انجذاب CO للهيموجلوبين 300 ضعف عن ذلك للأكسجين. يسبب نقص الأكسجين فى هيموجلوبين الدم، فإن الأنسجة فى الدم التى تعتمد على الأكسجين لا تؤدى وظائفها بانتظام بما ينتج عنه تأثيرات مثل الدوخة، الصداع، وضعف فى كمية الاستنشاق المتوسطة للغاز والارتجاف.

التعرض لفترة طويلة فى حالة نسبة عالية من الغاز 0.2% تسبب الوفاة.

استخدام غاز الفرن العالي:

رغم انخفاض قيمته الحرارية، وبسبب الكمية الكبيرة المنتجة من الغاز، فإنه يعتبر واحداً من أهم أنواع الوقود في صناعة الحديد والصلب المدمجة.

وهو يستخدم كما هو بعد التسخين المسبق في الآتي:

- مواقد الفرن العالي.
- أفران التلدين (Annealing).
- فرن إعادة التسخين.
- تسخين كتل الحديد الخام.
- أفران السقي (Soaking).
- أفران التلدين (Annealing).
- الغلايات.
- الإشعال السفلي لفرن الكوك.

يتم الحذر في استخداماته بسبب سميته، والغاز الزائد يمكن تخزينه أو حرقه في الجو. معظم غاز الفرن العالي يتم خلطه مع غاز فرن الكوك للاستخدام في مختلف أفران مصانع الصلب.

2. غاز فرن الكوك : (Coke oven gas)

غاز فرن الكوك يتم إنتاجه خلال كربنة تكوين الفحم عند درجة الحرارة العالية. وهو أهم وقود في مصنع الصلب المدمج. إنتاجية غاز فرن الكوك هو 290 متر مكعب من الغاز/ لكل طن من الفحم. المكونات العادية لغاز فرن الكوك طبقاً للآتي:

المكونات	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	CO ₂	O ₂	CmHn	H ₂ S	NH ₃
نسبة الحجم %	9-7.5	57-55	24.26	3-2	5-2	0.6-0.3	5-2	0.3-0.2	0.5-0.2
									ملجرام/م ³

حوالي 40% من الكبريت في الفحم ينبعث مع منتجات التقطير. الكثير من هذا يظل في غاز فرن الكوك في صورة H₂S. الغازات ذات المحتوى العالي من الكبريت تكون غير مرغوبة في الاستخدامات الميتاليرجية لكونها تسبب قصافة السطح عند درفلة الصلب بعد الشطف على الساخن لقطع الصلب.

العوامل المؤثرة على مكونات غاز فرن الكوك:

مكونات غاز فرن الكوك تتبخر طبقاً لدرجة حرارة الكربنة، وقت الكربنة، ورتبة ونوع الفحم.

تأثير درجة الحرارة:

مع زيادة درجة حرارة الكربنة:

- يزداد محتوى غاز فرن الكوك من الهيدروجين بسبب التكسير للهيدروكربونات.

- انخفاض محتوى الغاز من الميثان والهيدروكربونات الأخرى بسبب التكسير.
- زيادة محتوى الغاز من أول أكسيد الكربون بسبب حدوث التفاعل الآتى:
(الكربون ناتج تكسير الهيدروكربونات) $CO_2 + C = 2CO$
- تزداد إنتاجية الغاز بسبب التبخر والتكسير للهيدروكربونات السائلة (أساساً القار).
- انخفاض القيمة الحرارية للغاز بسبب الانخفاض الكبير فى المحتوى من الهيدروكربونات التى لا يتم تعويضها بزيادة المحتوى من CO, H_2 فى الغاز.

تأثير الوقت :

مع زيادة الفترة الزمنية للكربنة عند درجة حرارة معينة، فإن المحتوى من الهيدروجين والهيدروكربون يقل بما يترتب عليه انخفاض كبير فى القيمة الحرارية للغاز.

تأثير رتبة الفحم :

مع زيادة الرتبة، تقل نسبة الهيدروكربون وتزداد نسبة الهيدروجين مثال: مكونات الغاز المنتج بكربنة الأنثراثيت يشبه ذلك المنتج فى المرحلة الأخيرة لكربنة الفحم البيتومينى ويكون غنى بالهيدروجين، وعلى الجانب الآخر الفحم البيتومينى عالى التطاير يعطى غاز غنى نسبياً بالهيدروكربون وفقير فى الهيدروجين.

تأثير نوع الفحم :

حزم الحبيبات الفحمية السوداء (Black durains)، الفحم للشمعى تنتج غازات محتوية على نسب عالية من الهيدروكربون (وخاصة الغير مشبعة) وذات قيمة إضاءة عالية.

جدول (29/3) مواصفات غاز فرن الكوك

المواصفات	القيمة	ملاحظات
الكثافة كجرام/م ³	0.48-0.42	أخف من الهواء كثيراً (الهواء - 1.28 كجرام/م ³)
القيمة الحرارية كيلو كالورى/م ³	4200-4400	القيمة الحرارية العالية يمكن أن تصبح 6000 كيلو كالورى/م ³ بعد إزالة الهيدروجين. من غاز فرن الكوك.
المحتوى من الغبار	لا شئ	لا يوجد غبار فى الغاز.
درجة حرارة الاشتعال	560°م	أقل من غاز الفرن العالى
حدود الانفجار % للغاز فى خليط من الغاز الهواء	الأدنى 5% الأعلى 32%	المجال الأقل مقارنة بغاز الفرن العالى. أكثر قابلية للانفجار عند غاز الفرن العالى.
درجة حرارة للهب النظرية	5200°م	أعلى كثيراً عن غاز الفرن العالى.
الضغط العادى للغاز فى خط المواسير، مليمتراً ماء	700	أقل من غاز الفرن العالى حيث جاذبيته النوعية أقل، لذلك فإن الانخفاض فى الضغط فى نقله سيكون أقل بالمقارنة.

رغم أن غاز فرن الكوك ليس ساماً مثل غاز الفرن العالى إلا أنه شديد القابلية للاشتعال ومفرقع. لا يمكن تسخينه المسبق لأن الميثان سوف يحدث له تكسير فى غرف التجديد وترسيب سناج مسبباً رواسب وانسداد فى المجددات.

غاز فحم الكوك يخلو من الكيماويات الثمينة فى استعادة المنتج الثانوى قبل الاستخدام. وهو مشبع ببخار الماء. لذلك، فإنه فى نظام توزيع الغاز، يتم توفير الوسائل لصرف المكثفات المتكونة بسبب التغيرات فى درجة الحرارة باستمرار.

خصائص غاز فرن الكوك :

- الفائض من غاز فرن الكوك يمكن صرفه إلى الجو وهذا ليس كما هو الحال فى غاز الفرن العالى، حيث يتم صرفه بدون حرق لعدم سميته.
- معدل انتشار اللهب أعلى كثيراً لذلك للغاز الطبيعى، غاز الإنتاج، وغاز الفرن العالى.
- له جاذبية نوعية منخفضة - أقل من كل غازات الوقود النقية المستخدمة فى صناعة الصلب.
- له درجة حرارة لهب نظرية مرتفعة - أعلا قليلاً من تلك للغاز الطبيعى.
- مجال الانفجار له حوالى ضعف الغاز الطبيعى.

استخدام غاز فرن الكوك:

- غاز فرن الكوك له استخدام يزيد عن غاز الفرن العالي للآتى:
- تكاليف توزيع أقل نسبياً بسبب انخفاض جاذبيته النوعية، وارتفاع قيمته الحرارية، ونظافته.
- القدرة على توفير درجة حرارة عالية بالاحتراق.
- معدل عالي لإطلاق الحرارة حيث عدم الحاجة إلى غرف الحرق الضخمة في الأفران.
- الكبريت في غاز فرن الكوك يعتبر من العيوب عند الاستخدام في التسخين في المجرمة المكشوفة وفي تسخين درجة معينة من سبيكة الصلب للدرفلة. وجوده يتطلب استخدام مواد مقاومة لعدوانية الكبريت في خطوط المواسير والمحابس والمواقد.
- يستخدم غاز فرن الكوك غالباً في شكل مخلوط مع غاز الفرن العالي في مشغولات الحديد والصلب للآتى:
- تسخين فرن الكوك.
- مواقد الفرن العالي.
- غلايات محطات الطاقة الحرارية المقيدة.
- فرن وحدة التليد (Sinter).
- حفر النقع، أفران إعادة التسخين، أفران التلدين (Annealing) ..الخ.
- أفران الدرفلة وأفران السباكة المعدنية.
- أفران التخميص (Calcination).
- في مشغل الفرن العالي وتجفيف المغرفة.

الغاز المخلوط (Mixed gas)

الغاز المخلوط عبارة عن خليط من غاز الفرن العالي وغاز فرن الكوك بنسب مختلفة للحصول على وقود غاز ذو قيمة حرارية مطلوبة وكذلك خواص الاحتراق. يوجد عدد من الاستخدامات، حيث أن كلاً من غاز الفرن العالي أو غاز فرن الكوك عند استخدام أى منها على حدة لا يمكنه تحقيق خواص اللهب المطلوبة أو

مستوى درجة الحرارة الأفضل النتائج. عند خلط كلا الغازين معاً فإنه يمكن الحصول على وقود أكثر مثالية لاستخدامات معينة ومواصفات خاصة.

القيمة الحرارية وسرعة الاحتراق مرتفعة جداً لغاز فرن الكوك ومنخفضة جداً لغاز الفرن العالي. السرعة المطلوبة يمكن تحقيقها بالنسبة المقبولة لكل منهما معاً.

يستخدم الغاز المخلوط في معظم استخدامات الوقود الغاز في مصانع الحديد والصلب. يمكن أن يكون هناك وحدة خلط مركزية لخلط الغاز بقيمة حرارية معينة لاستخدامه في كل أفران المصنع أو وحدات خلط منفردة لخلط الغازات بنسب مختلفة مناسبة لمختلف الاستخدامات. ضغط الغاز المخلوط يمكن رفعه عند الحاجة بواسطة الفرن المستهلك طبقاً لتصميم الموقد.

غاز فرن الكوك المنتج في وحدة كربنة الفحم عند درجة الحرارة المنخفضة له أعلا قيمة حرارية (5000-6000 كيلو كالوري/م³ N) ويستخدم كمكون من نظام إمداد الغاز للمدينة. وهو مناسب كذلك لاستخلاص الهيدروجين في صناعة الأمونيا المستخدمة في تصنيع الأسمدة الكيماوية.

3- غاز المحول : (Converter gas)

غاز المحول هو أساس خليط من CO₂ , CO وينتج في محول المستخدم في صناعة الصلب. عند دفع الهواء في المحول لإزالة الكربون من الحديد الغفل، فإنه ينتج غاز المحول.



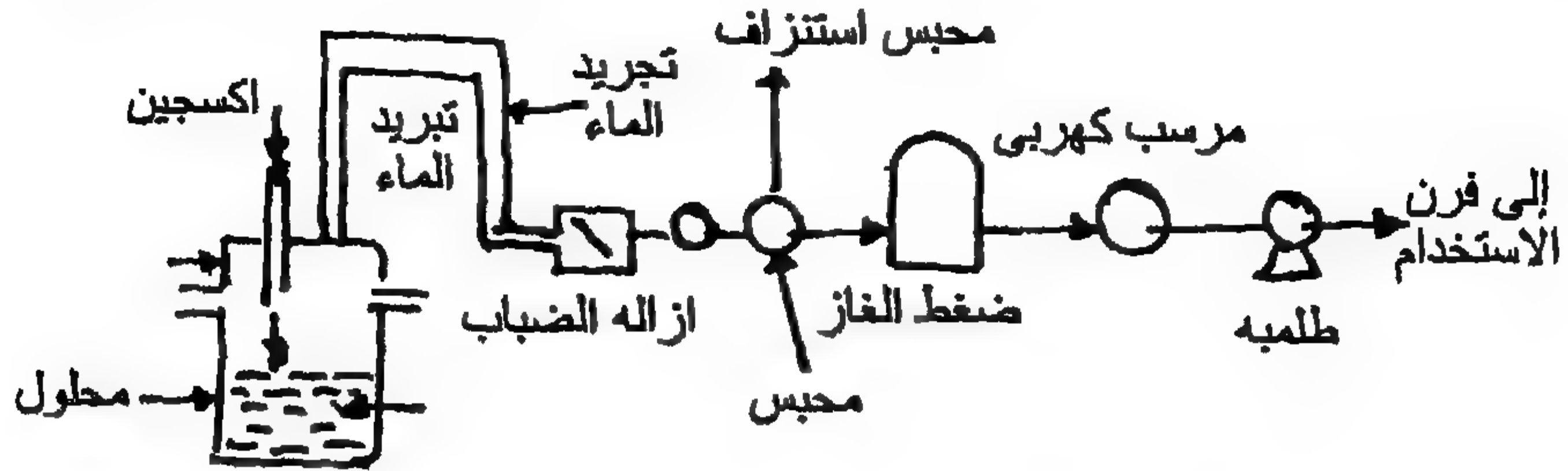
غاز المحول به تركيز عالي جداً من أول أكسيد الكربون (حتى 80% خلال فترة الذروة)، في المحولات السابقة كان يتم الحرق عند فوهة المحول نفسه (حيث يتم التخلص من السمية بتحويل CO إلى CO₂ خلال المعادلة



ولكن في الصناعة الحديثة للصلب، يتم استعادة غاز المحول كما هو بالحد من احتراقه عند فوهة المحول. يتم تبريده، نظافته من الغبار وحفظه في حاوية للاستخدام كوقود غاز.

عند بداية دفع الأكسجين في المحول (لإزالة الكربون من الحديد الغفل) فإن الغطاء (الذي يغطي فوهة المحول) يظل في وضع الرفع بحيث أن يتم حرق الغاز الأولي (لمدة 2.5 دقيقة في دورة دفع الأكسجين لمدة 20 دقيقة) والصرف في الجو خلال

مدخنة العادم. في لحظة وصول المحتوى من أول أكسيد الكربون في غاز المحول لأكثر من 35% والأكسجين أقل من 2%. يتم تشغيل محبس التغيير لتحويل الغاز من الصرف إلى الحفظ. مخطط لنظام استعادة غاز المحول موضح في الشكل (86).



شكل رقم (86) مخطط لاستعادة غاز المحول

العوامل المؤثرة على كمية استعادة غاز المحول:

تتوقف كمية غاز المحول التي يتم استعادتها على العوامل التالية:

- كمية إزالة الكربنة (Decarburisation) أى الكربون في المحول.
- نسبة المعدن الساخن/ الخردة في شحنة المحول.
- درجة الحد من الاحتراق (أى معامل حرق الهواء).
- مستوى الفتح والقفل لمحبس التشغيل.
- فترة الاستعادة.
- سعة خزان الحفظ.

كلما زادت درجة إزالة الكربون زادت كمية الغاز المنتج/ خلال صناعة الصلب. زيادة درجة الحد من الحرق يمكن تحقيقها بتشغيل المحول بأدنى فتحة للحافة مع ضبط ضغط الغطاء لمنع دخول الهواء.

يمكن تحقيق درجة عالية من الحد من الاحتراق بتشغيل المحول خلال أدنى فتحة للحافة Skirt gap، مع إحكام ضغط الغطاء لمنع دخول الهواء. هذه يكون من الصعب استمرارها بسبب مشكلة تكوين قشور معدنية (Skulling) حول فوهة المحول وصعوبة إحكام ضغط الغطاء بسبب عدم تجانس صعود الغاز. في حالة المحول حيث الدفع من أسفل، وعمليات فقاعات الغاز الجديدة، فإن الاستعداد لتراكم القشور عند فوهة المحول قلت.

مع وضع مستوى التغير للمحبس إلى أدنى قيمة من غاز CO (عملية 35%) فإنه يمكن استعادة أقصى كمية من الغاز.

كذلك يمكن زيادة الفترة الزمنية لاستعادة الغاز. في دورة دفع الأكسجين لمدة 20 دقيقة، فإن استعادة الغاز يمكن عملها خلال 15 دقيقة (باستثناء 2.5 دقيقة عند كل بداية ونهاية لفترة الدفع).

أخيراً فإن خزان الحفظ يجب أن يكون بالسعة الكافية لتخزين كل الغاز الذي تتم استعادته في دفعة أو نفخة واحدة (One Blow). أمكن في اليابان استعادة الغاز حتى 100 متر مكعب/الطن من الصلب.

مكونات الغاز:

غاز المحول عند فترة التخزين يشمل أساساً CO₂ ، مع قليل من النيتروجين وآثار من الأكسجين. محتوى الغاز من CO يتغير مع معدل التدفق للأكسجين ودرجة الحد من الحرق. المكونات التقليدية خلال فترة الذروة يمكن أن تكون.

$$\text{CO} = 80\% , \text{CO}_2 = 10\% , \text{O}_2 = 0.2\% , \text{N}_2 = 4.8\%$$

محتوى الرماد المسموح به:

عادة، مستوى الرماد في الغاز النظيف يجب أن يكون 10 ملجرام/م³. ولكن في حالة عدم تشغيل المرسب الكهروستاتيكي فإنه يمكن قبول مستوى 80 ملجرام/م³ في كل عمليات التسخين الأخرى بالغاز باستثناء تسخين مواقد الفرن العالي. تسخين مسترجعات (مجددات) فرن الكوك قبل الإشعال السفلي (Under firing) وحيث يتم استخدام مواقد ذات قطر صغير.

القيمة الحرارية للغاز :

القيمة الحرارية للغاز تختلف من 1800 إلى 2400 كيلو كالوري/م³ طبقاً لنسبة CO في الغاز. يمكن زيادة متوسط القيمة الحرارية للغاز بواسطة:

- المحافظة على صغر فتحة حافة غطاء فوهة المحول.
- المحافظة على استمرار الضغط الموجب على الغطاء باستمرار.
- تكملة النفخ في شوط واحد بدون اضطرابات.

حدود الانفجار للغاز :

بالنسبة لغاز المحول يكون حد الانفجار هو حوالي من 12.5 - 74% في خليط الغاز - الهواء - زيادة حد الانفجار تكون بزيادة درجة حرارة الغاز.

درجة حرارة اللهب :

أقصى درجة حرارة اللهب (بدون تبادل أى المكتوم Adiabatic) لغاز المحول فى الهواء تكون حوالى 1900-1950 م.

درجة حرارة الاشتعال:

درجة حرارة الاشتعال الفورى لغاز المحول هي حوالى 610 م فى الهواء، 590 م فى الأكسجين. درجة حرارة الاشتعال تتخفض مع زيادة ضغط الغاز.

سرعة اللهب:

سرعة اللهب هي فى المجال من 0.3 - 0.4 متر فى الثانية (نظام الوقود - الهواء) ولكن فى حالة استبدال الأكسجين بديلاً عن الهواء فإن سرعة اللهب ترتفع إلى 5-10 أضعاف هذه القيمة. سرعة اللهب ترتفع إذا كانت درجة الحرارة الأولية لخليط الاحتراق زائدة.

خصائص الاحتراق للغاز :

الغاز المحمل بالغبار يحترق بلهب أصفر، ولكن الغاز الخالى من الرماد يحترق بلهب يميل إلى الزرقة. فى حالة قلة الإمداد الأولى بالهواء عندئذ فإنه يحترق بلهب طويل كسول معطياً معدلاً قليلاً لانطلاق الحرارة. عند الحرق مع الهواء الزائد، فإنه يعطى لهباً قصيراً كثيفاً مع معدل كبير لإطلاق الحرارة.

السمية :

بسبب التركيز العالى لغاز CO، فإن غاز المحول يكون شديد السمية. حدود التركيز المسموح بها لغاز CO فى الهواء هي 24 جزء فى المليون فقط.

الاستخدام:

يمكن استخدامه فى معظم أفران صناعة الصلب مثل الغلايات، الأفران الدوارة لتحميمص الحجر الجيرى والدولوميت، برك النقع (Soaking pits) ومواقد الفرن العالى، أفران الكوك، الإشعال السفلى.

الفصل الثلاثون

غاز الفحم من عمليات تغويز الفحم

Coal gas from coal gasification processes:

30

تتضمن صناعة الغاز المنتج وغاز الماء عدم اكتمال التغويز للفحم/ الكوك. كذلك فإنه عند استخدام الكوك كمادة خام، فإن التغويز يتضمن مرحلتين وهما، كربنة الفحم لإنتاج الكوك ثم التغويز الجزئي (عند كفاءة تغويز منخفضة).

التغويز الكامل/ الكلى للفحم في مرحلة واحدة (باستخدام عمليات مثل Winkler Kopper – Totzek Lurgi) يعظم من تحويل الفحم إلى وقود غاز ويقلل من تكوين القار. كفاءة التغويز لهذه العمليات تكون مرتفعة وهي مناسبة لمجال متسع من مادة التغذية. الغازات المنتجة بواسطة وحدة التغويز (Gasifier) تستخدم أساساً كوقود وكمصدر لاستخلاص الهيدروجين لصناعة الأمونيا في مصانع السماد.

تنقسم وحدات التغويز (Gasifiers) إلى:

- وحدة التغويز القديمة. - وحدة التغويز من الجيل الجديد كذلك فإن وحدات التغويز الجارية تنقسم إلى :

وحدة التغويز ذات الطبقة الثابتة (Lurgi process)

وحدة التغويز ذات طبقة التميؤ (Winkler process)

وحدة التغويز ذات الطبقة المحتجرة (Koppers- Totzek)

الوحدات السابق ذكرها هي أهم وحدات للتغويز جاري استخدامها.

وحدات التغويز من الجيل الثاني هي أساساً لاستخلاص وصناعة الغاز وتنقسم إلى ثلاث مجموعات وهي:

مجموعة رقم (1) مثل عملية التغويز بقبول CO_2

مجموعة رقم (2) مثل عملية التغويز (HYGAS)

مجموعة رقم (3) تستخدم الفحم، التغويز في المجال السائل.

تفاعلات التغويز:

عند درجة حرارة أعلاه من 185 م:

تفاعل منتج للحرارة $C + O_2 \longleftrightarrow CO_2$

تفاعل ماص للحرارة $2C + O_2 \longleftrightarrow 2CO$ (Boudard)

تفاعل ماص للحرارة $C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$ (بخار)

تفاعل منتج للحرارة $CO + H_2O \longleftrightarrow CO_2 + H_2$

عند درجة حرارة أقل من 1150 م° وعند ضغط مرتفع

تفاعل الميثان - منتج للحرارة $C + 2H_2 \longleftrightarrow CH_4$

تفاعل تكسير (ماص للحرارة) $C_mH_n \longleftrightarrow \frac{n}{4} CH_4 + \frac{m-n}{4} C$

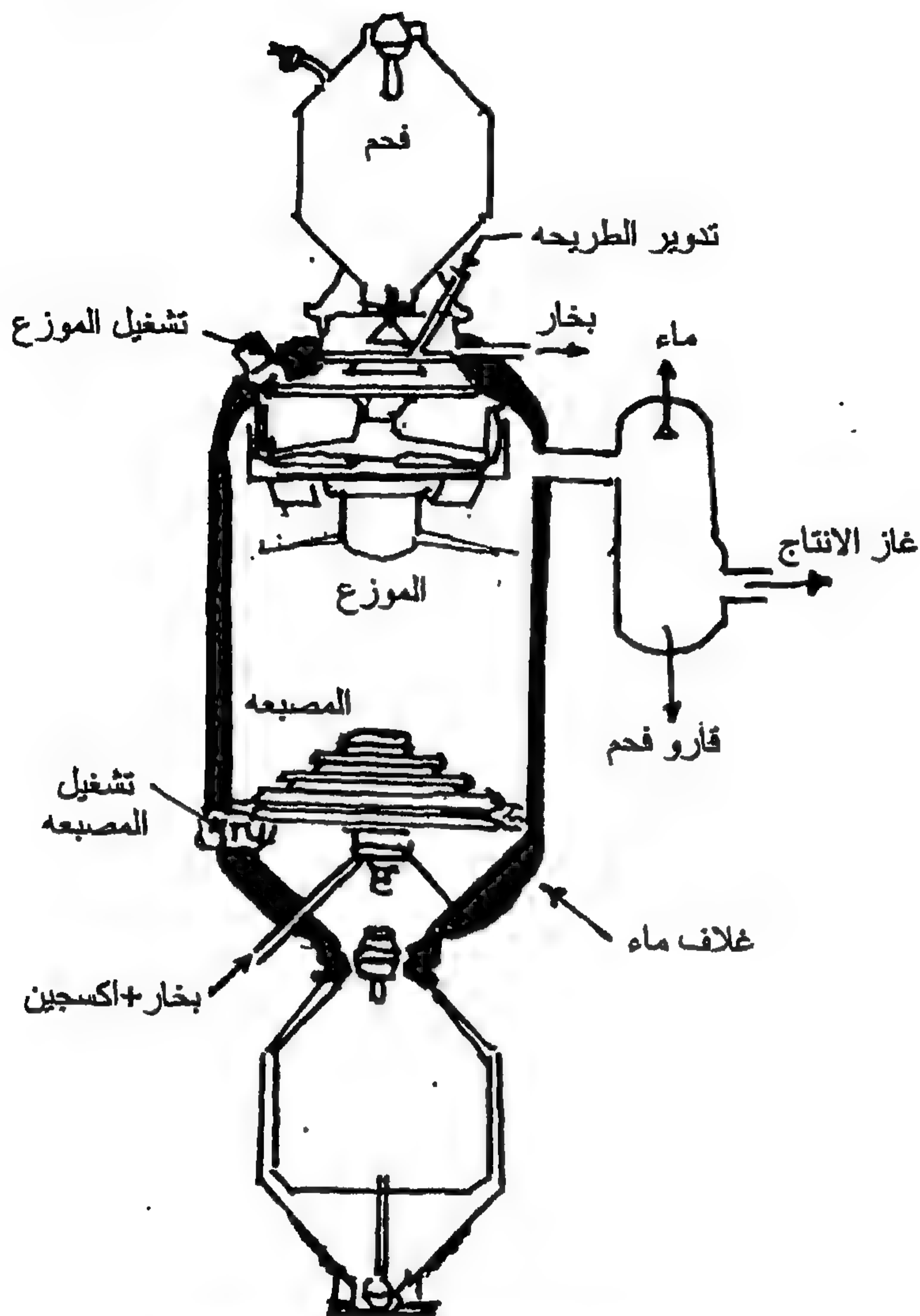
1- عملية لورجى (Lurgi process)

هذه عملية تغويز بالطبقة الثانية ذات المرحلة الواحدة والضغط المرتفع (20 جوى). يتكون مولد لورجى من :

- صندوق شحن وتغذية الفحم (عند القمة) حيث يتم التغذية للفحم منه من أن إلى آخر خلال نظام قادوس محكم الفتح والقفل.
- يتم الحقن فى وعاء ضغط عمودى بالتبريد بالماء حيث يتم حقن مجال التغويز (البخار + الأكسجين/ الهواء) خلال شبكة معدنية سفلية دوارة.
- الرماد الذى يصل عند القاع حيث يتم باستمرار سحب الخبث منه إلى قادوس تحت المولد مزود بمحبس.

التحسينات الحديثة فى مولد لورجى:

- موزع الفحم الدوار.
 - الشبكة المعدنية ذات التبريد بالبخار.
 - خلاط (قلاب) ميكانيكى للفحم ضعيف التكويك/أو الغير قابل للتكويك.
- وحدة التغويز بطريقة لورجى موضحة فى الشكل رقم (87).



شكل رقم (87) للتغويز الحديث بالضغط (Lurgi)

مكونات غاز لورجي:

الغاز النظيف والخالي من CO_2 ، البخار، الأكسجين هو

$$H_2 = 50\% , CO = 35\% , CH_4 = 15\%$$

مكونات أخرى لغاز لورجي باستخدام الفحم البيتوميني (كل من الخام والمنقى

بإزالة CO_2) كالاتي (30/1) :

الغاز المنقى	الغاز الخام	المكونات والخواص
0.8	28	المكونات، بالحجم % CO ₂
0.2	0.2	CmHn
-	-	O ₂
31.5	22.4	CO
53.3	38	H ₂
13.4	10.9	CH ₄
0.8	0.5	N ₂
3900	-	القيمة الحرارية كيلو كالورى/م ³
0.48	-	الجاذبية النوعية (الهواء=1)

تأثير ارتفاع الضغط :

الضغط المرتفع (20 جوى) فى وحدة التغويز يساعد فى تنشيط تفاعل تكوين غاز الميثان بما يزيد من محتوى الغاز من غاز CH₄. هدرجة المادة المتطايرة للفحم تحت الضغط تكون كذلك الميثان. نظراً لأن تكوين غاز الميثان هو تفاعل منتج للحرارة، فإن الأكسجين المطلوب لعملية التغويز يكون قليلاً. غاز لورجى بالضغط المرتفع له سرعة بطيئة وبذا تقلل حمل الغبار من سطح طبقة الفحم وإمكانية استخدام فحم دقيق للتغويز. يتم تنقية الضغط المرتفع وتوزيعه خلال ماسورة لاستخدامه فى تصنيع الأمونيا، الميثانول والوقود السائل.

كفاءة الغاز البارد فى وحدة لورجى هى 75-80% من الحرارة فى الوقود الصلب والتي يمكن زيادتها بتدوير القار المعاد (أثناء تنقية الغاز) فى وحدة التغويز. لكل واحد متر مكعب من الغاز المنتج (عند درجة الحرارة والضغط العادى)، يلزم 0.85 كيلو جرام من الفحم، 1.4 كيلو جرام من البخار، 0.12 متر مكعب من الأكسجين.

باستثناء الفحم متوسط التكويك وعالى التكويك، فإن كل الأنواع الأخرى للوقود الصلب (ذات حجم يزيد عن 2 مليمتراً) يمكن استخدامها.

2- طريقة وينكلر: (Winkler process)

وحدة التغويز من نوع طبقة التميؤ عند الضغط الجوى. الوحدة عبارة عن برج أسطوانى مبطن بالطوب الحرارى. يتم التغذية المستمرة بالفحم بواسطة مغذى حلزوني من قادوس الفحم المضغوط والتميؤ بواسطة التدفق الأولى فوق الشبكة الحديدية فى القاع. الرماد لا يحمل مع هنا البخار (عند الإزالة فى الحلزون الخارجى) يتم سحبه خلال قاعدة المفاعل بواسطة زحافة دوارة.

درجة حرارة التغويز حوالى 800-950°م التى عندها يتحول القار والهيدروكربونات الغازية إلى H_2 , CO . الغاز المنتج يحتوى على آثار من غاز الميثان. الغاز المنتج الساخن يتم مروره خلال مرجل الاستفادة من الحرارة المهدرة (Waste heat boiler) ثم إلى الحلزون (Cyclone) ثم إلى جهاز غسيل الغاز (Scrbber) لإزالة العفار والتبريد (الحمل للغبار يكون بنسبة 20% بسبب انخفاض الضغط فى وحدة التغويز).

مكونات الغاز المنتج تكون تقريباً كالاتى:

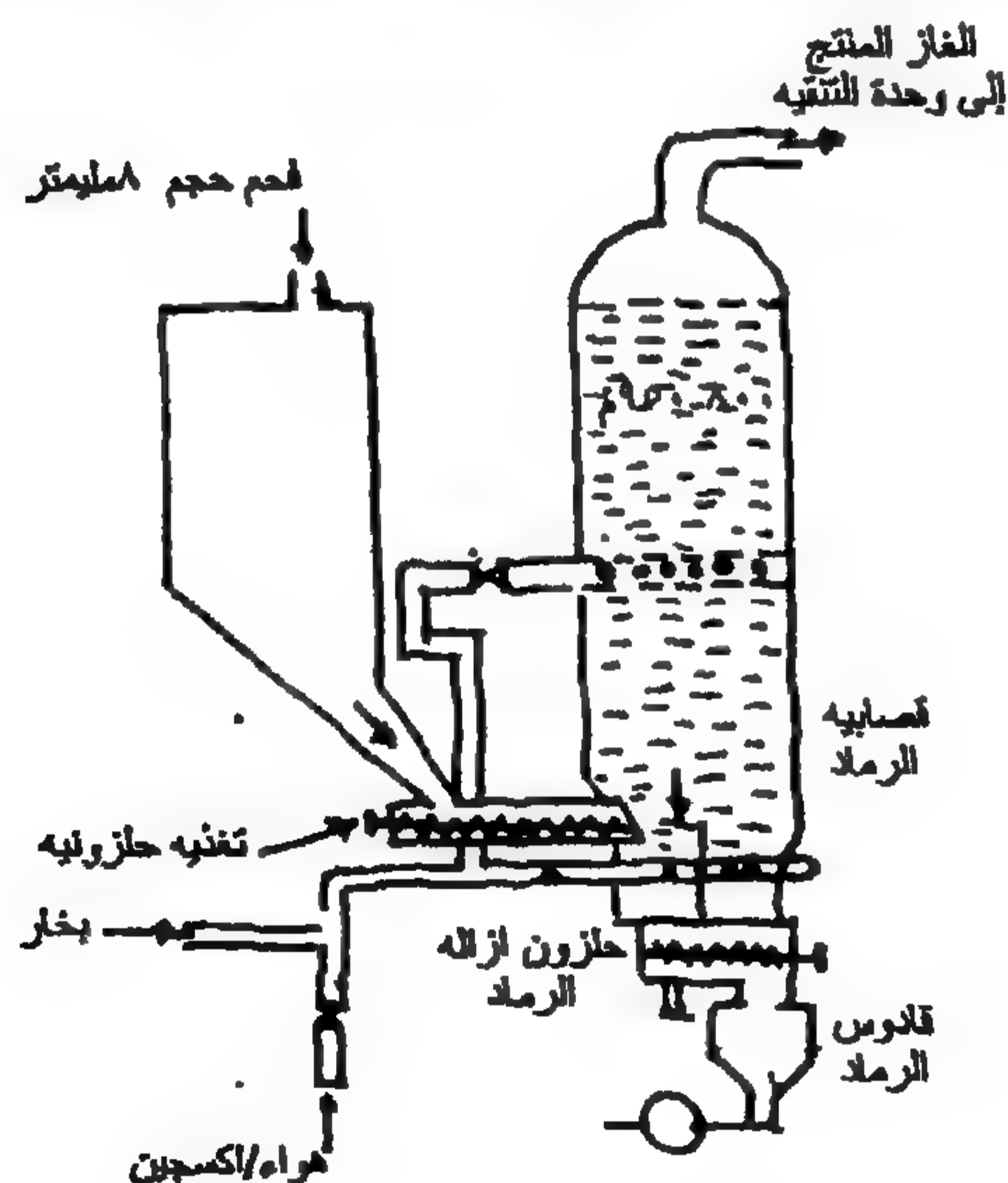
$CO = 44.4\%$, $H_2 = 36\%$, $CO_2 = 15.7\%$, $N_2 = 2.3\%$, $CH_4 = 1.6\%$.

القيمة الحرارية الكلية = 2600 كيلو كالورى/م³ (الجاف) عند الضغط والحرارة الجوى.

الجاذبية النوعية = 0.7 (الهواء = 1)

بسبب طبيعة الإنشاء لوحدة وينكر للتغويز، فإن أقصى درجة حرارة يجب ألا تزيد عن 980°م، لذلك فإن الوقود المستخدم يكون محدوداً لكل من فحم اللجنيت وفحم دون البيتومينى. الفحم ذو الرتبة العالية ذات التفاعلية السريعة والنشاط العالى عند درجة الحرارة المنخفضة هذه لا يمكن استخدامه.

مخطط لوحدة التغويز رانكلر موضح فى الشكل رقم (88).



شكل رقم (88) مخطط لوحدة التغويز ونيكلر

سليبات هذه العملية هو الحجز العالى للغبار الذى يقلل من كفاءة التغويز.

3- عملية كوبر توت زيك (Kopper totzek process)

هذه العملية لتغويز الفحم الجاف المطحون (أقل من 0.1 ملليمتر) فى عالق (طبقة عالقة فى مائع متحرك Entrained bed) فى أكسجين (عند الضغط الجوى) فى وجود البخار. وحدة التغويز تكون فى شكل وعاء أسطوانى أفقى له نهاية قمعية ومبطن بالحراريات. يتم حقن العالق من الفحم المطحون فى الأكسجين محيطياً خلال رؤوس الموقدين. يتم إدخال البخار المحمص حول تلك الرؤوس لتغليظ منطقة التفاعل وتجنب التسخين الزائد لحوائط الوعاء. يحدث التغويز عند 1600 °م بسرعة عالية. الغاز المنتج (عند 1000 - 1300 °م) يؤخذ خلال ماسورة التجميع عند القمة بينما الرماد يترك الخبث المنصهر من القاع.

الغاز المنتج الساخن يمر خلال مرجل الاستفادة من الحرارة المهدرة وكذلك حاجز الرماد (Dust catcher) (لإزالة نصف الرماد وعشر الفحم المحمول مع الغاز).

فى منطقة التفاعل عند درجة الحرارة المرتفعة، المادة المتطايرة للفحم تتحول إلى H_2 , CO_2 , CO . الميثان يكون بأثار قليلة جداً. مثال لمكونات الغاز المنتج طبقاً للآتى:

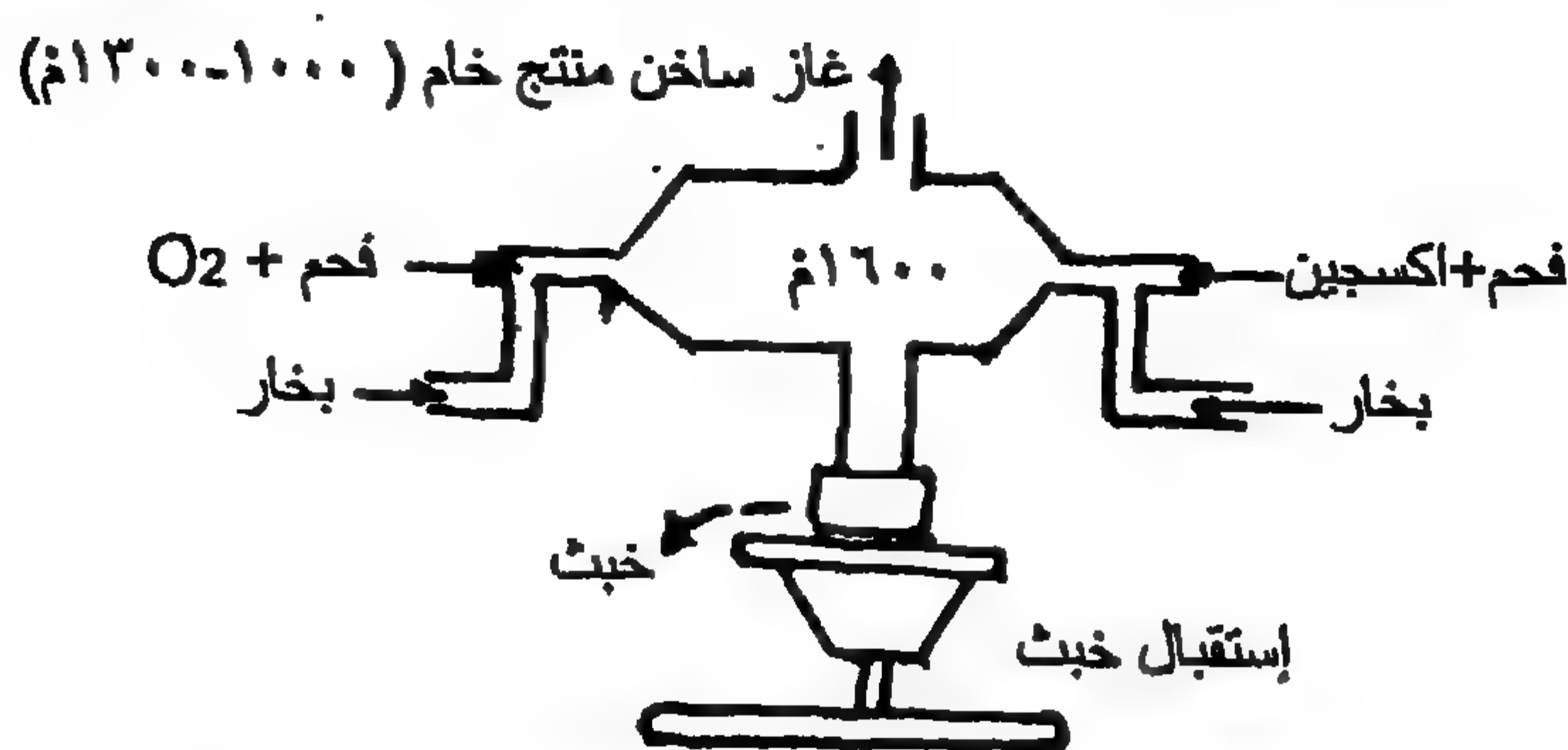
$$CO = 53.3\%, H_2 = 31.1\%, H_2S + CO_2 = 12.2\%, N_2 = 1.3\%, CH_4 = 0.1\%.$$

القيمة الحرارية الكلية = 2670 كيلو كالورى/م³ (جاف)

الجاذبية النوعية = 0.76 (الهواء = 1)

بسبب الجاذبية النوعية العالية وانخفاض القيمة الحرارية، فإن الغاز لا يكون مناسباً كوقود ولكن يستخدم فى إنتاج الغاز لتصنيع الكحول الميثيلى.

كفاءة الغاز البارد لوحدة التغويز هي 67%، تحويل الكربون 97% والكفاءة الكلية (متضمنة استعادة الحرارة المفقودة هي 75.5%) مخطط لوحدة تغويز بطريقة كوبر توت زيك موضح فى الشكل رقم (89).



شكل رقم (89) وحدة التغويز كوبر - توت زيك

بيانات التشغيل :

إنتاجية الغاز = 1530 م³/الطن من الفحم (الرماد = 35%)
 الاستهلاك/م³ من الغاز = الفحم = 0.65 كجرام، البخار = 0.36 كجرام،
 O₂ = 0.36 متر مكعب.

مميزات وحدة التغويز كوبر توت زيك:

- تقبل كل أنواع الفحم.
- يمكن إزالة الرماد كرماد متطاير مع الغاز الخام، حيث الفصل بالسيكون وكذلك الحجز في شكل خبث.
- درجة حرارة التشغيل العالية تسمح بسرعة التغويز.
- عدم وجود القار في الغاز.
- قابلية التغويز للزيوت الثقيلة.
- بساطة التصميم لوحدة التغويز.

العيوب :

- الحرارة الملموسة للغاز الخام تفقد أثناء التنظيف.
- يلزم ضغط الغاز لاستخلاص الكيماويات.

الجيل الثاني من وحدات التغويز:

- لإنتاج الغاز المخلق باستخدام درجة حرارة عالية جداً للتغويز (حتى 70 جوى)

المميزات :

- زيادة نسبة CH_4 في الغاز.
- تفادي الضغط النهائي قبل الحقن في خط مواسير نظام التوزيع.
- انخفاض تكاليف الإنتاج.
- التغويز على مستوى كبير.

العمليات الثلاث :

المجموعة رقم (1)

تغويز الفحم العالق في غاز أو مائع متحرك لإنتاج الغاز المخلق الذي له نسبة عالية من CH_4 ولكن لايزال يحتاج إلى تطوير، (Methanation) للاستخدام كغاز ذو قيمة حرارية عالية في خط المواسير.

المجموعة رقم (2) :

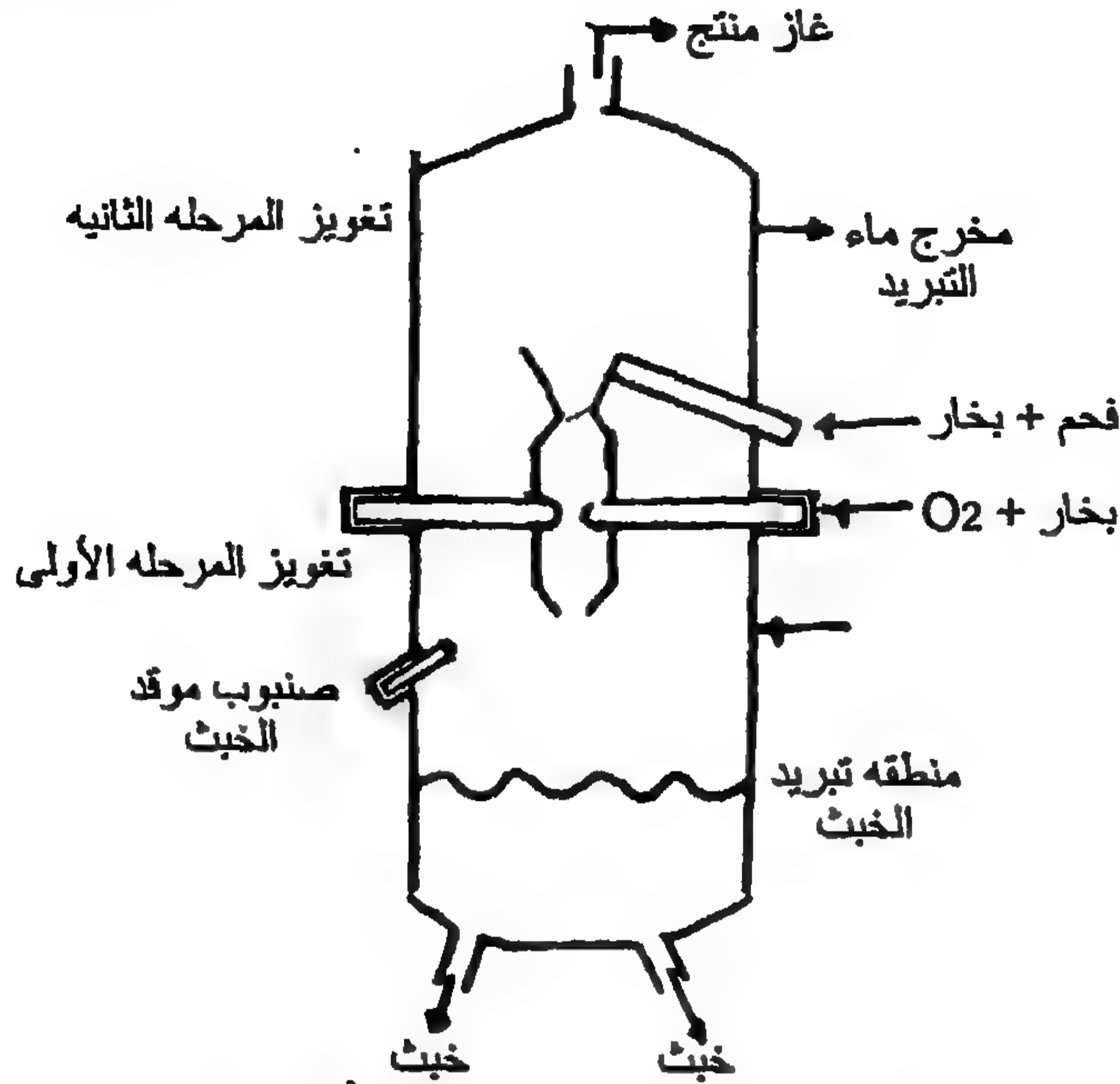
التغويز الهيدروجيني: حيث تغويز الفحم العالق في مائع متحرك مع الهيدروجين والبخار لإنتاج غاز غني بالميثان (CH_4) والذي لا يحتاج إلى تطوير.

المجموعة رقم (3) :

تنتج نفس نوعية الغاز كما في المجموعة رقم (1) ولكن تغويز الفحم يتم في مجال سائل الذي يمكن كذلك أن يساعد في تفاعل التغويز.

وحدات تغويز المجموعة (1) : (Group 1) Gasifiers

وهذه تستخدم مفاعل من مرحلتين يعملان عند 75 جوى. يتم حقن الفحم المطحون والبخار (أو ردة الفحم Slurry) في الجزء العلوى (المجال الكثيف - المجال الثانى) للمفاعل حيث يلتصق مع الغاز الساخن الصاعد إلى أعلا (متزامناً معه) من الجزء السفلى لتكوين الإضافى من CH_4 , H_2 , CO عند 925°م. القار المتبقى الذي لم يتفاعل يتم عندئذ حمله إلى الخارج من القمة مع الغاز المنتج، يتم الفصل فى الحلزون، وإعادة إدخاله قرب القاع (المرحلة الأولى) للمفاعل حيث يتم تغويزه كاملاً فى مجال مخفف مع O_2 والبخار عند 1480°م. يتم سحب الرماد فى شكل خبث منصهر إلى حوض الماء أسفل المفاعل مع سحب حبيبات الخبث من آن إلى آخر خلال قادوس المزود بمحبس. CH_4 فى الغاز الخام حوالى 20%. مخطط لجهاز التغويز (Bi-gas) موضح فى الشكل رقم (90).



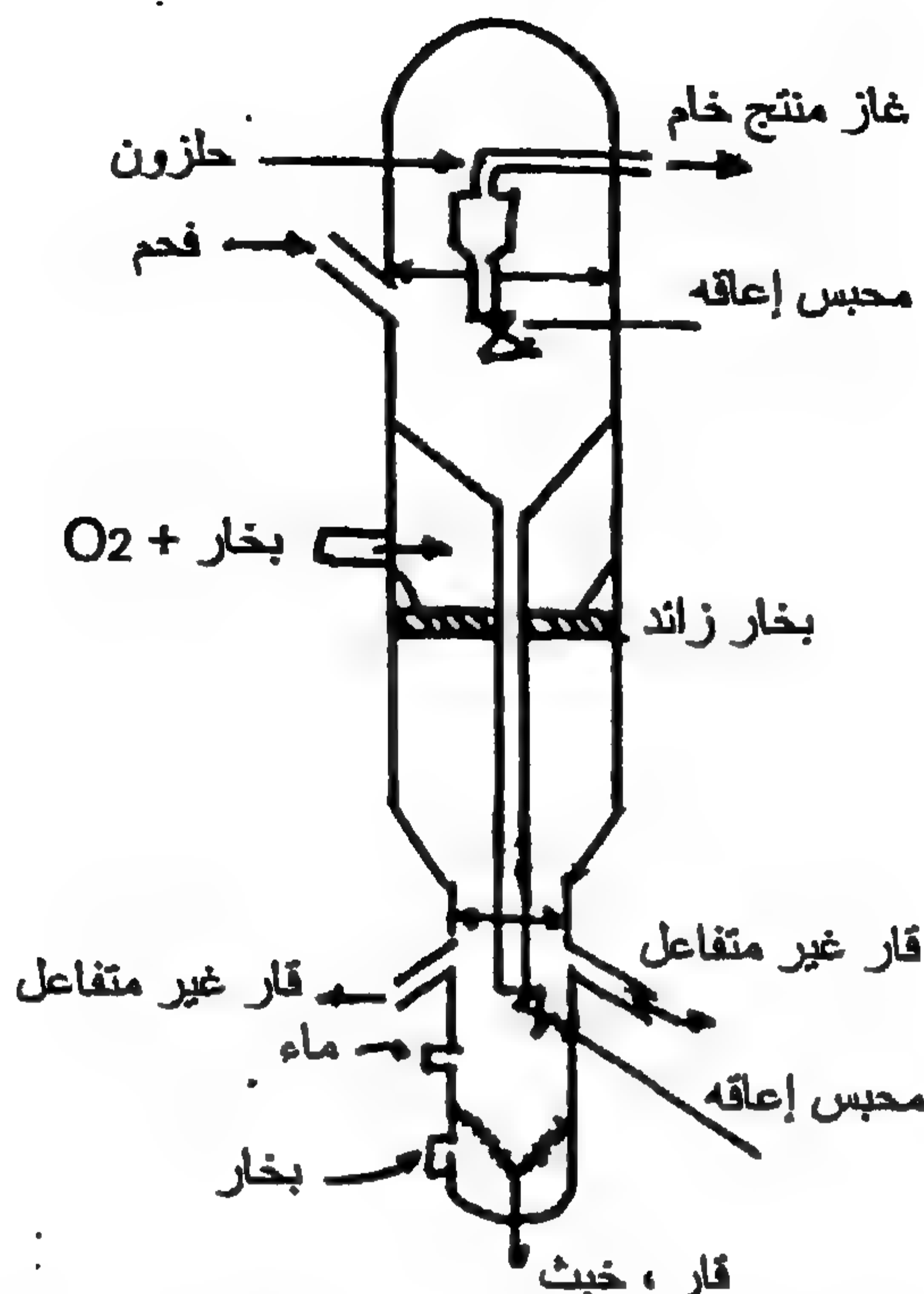
شكل رقم (90) مخطط لوحدة التغويز Bi-Gas

وحدة التغويز المصنعة : (Synthetic gasifier)

تم تطويرها بطاقة 75 طن في اليوم في بنسلفانيا. يتم التغذية بالفحم المطحون الجاف (20 فتحة منخل) من قادوس تحت الضغط إلى وحدة المعالجة المسبقة حيث يتم تميؤه (Fluidised) مع الأكسجين والبخار عند 400 م° وعند ضغط 70 جوى وذلك بهدف عدم تبخره وإفساد خواص التكوين.

القار المنتج مع المواد المتطايرة الحرة والبخار الذى لم يتفاعل يتحرك نحو المولد، حيث يتم تغويزه جزئياً في حالة تميؤ كثيفه عند 590 - 790 م°، ضغط 70 جوى. القار الذى لم يتفاعل وبعض من الرماد يتم سحبه من قاع المولد بينما الغاز الخام (المتزامن) ذو المحتوى 22 - 23% ميثان يخرج عند القمة حيث الفصل بالسيلكون وغسيل الماء والذى يزيل من الغاز الغبار والقار.

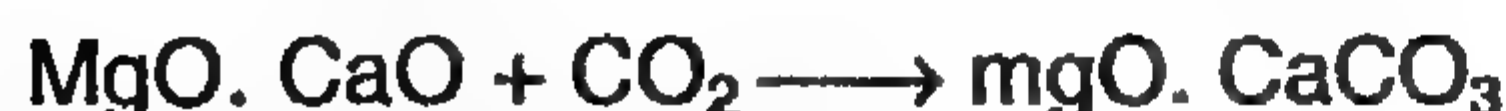
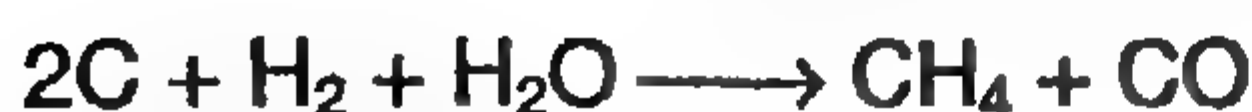
مخطط لوحدة التغويز المصنعة في الشكل رقم (91).



شكل رقم (91) مخطط لتخليق الغاز ارتفاع 30.5 متر ، قطر 1.5 متر

عملية التغويز بقبول CO₂ : (CO₂ Acceptor gasification process)

هذه العملية بواسطة الشركة المتحدة للفحم الأربكية. شحنة التغويز هي الفحم والدولوميت المحمص (MgO, CaO). الدولوميت يزيل CO₂ بتكوين الكربونات ويولد بعض من الحرارة التي تستخدم لاستمرار تفاعل الكربون - البخار المنتج للحرارة (Exothermic). الفحم المطحون والدولوميت المحمص يتم إدخالهما وحدة إزالة الأبخرة (Devolatiliser) وتميؤه مع البخار (والغاز من وحدة التغويز) عند 815°م وضغط 300-310 رطل/البوصة المربعة. التفاعل الذي يحدث هنا هو



مع تقديم تلك التفاعلات، فإن الكثير من الدولوميت المستنفذ، لكونه أثقل عن القار الذي تم تغويزه جزئياً، يتحرك إلى أسفل نحو قاع طبقة التميؤ.

من الجزء العلوى للطبقة، يتم عندئذ إرسال القار الغير مستهلك إلى وحدة التغويز (Gasifier) حيث يلتصق مع البخار والدولوميت الذى تم تحميله كثيراً والسماح لحدوث التفاعل الآتى:



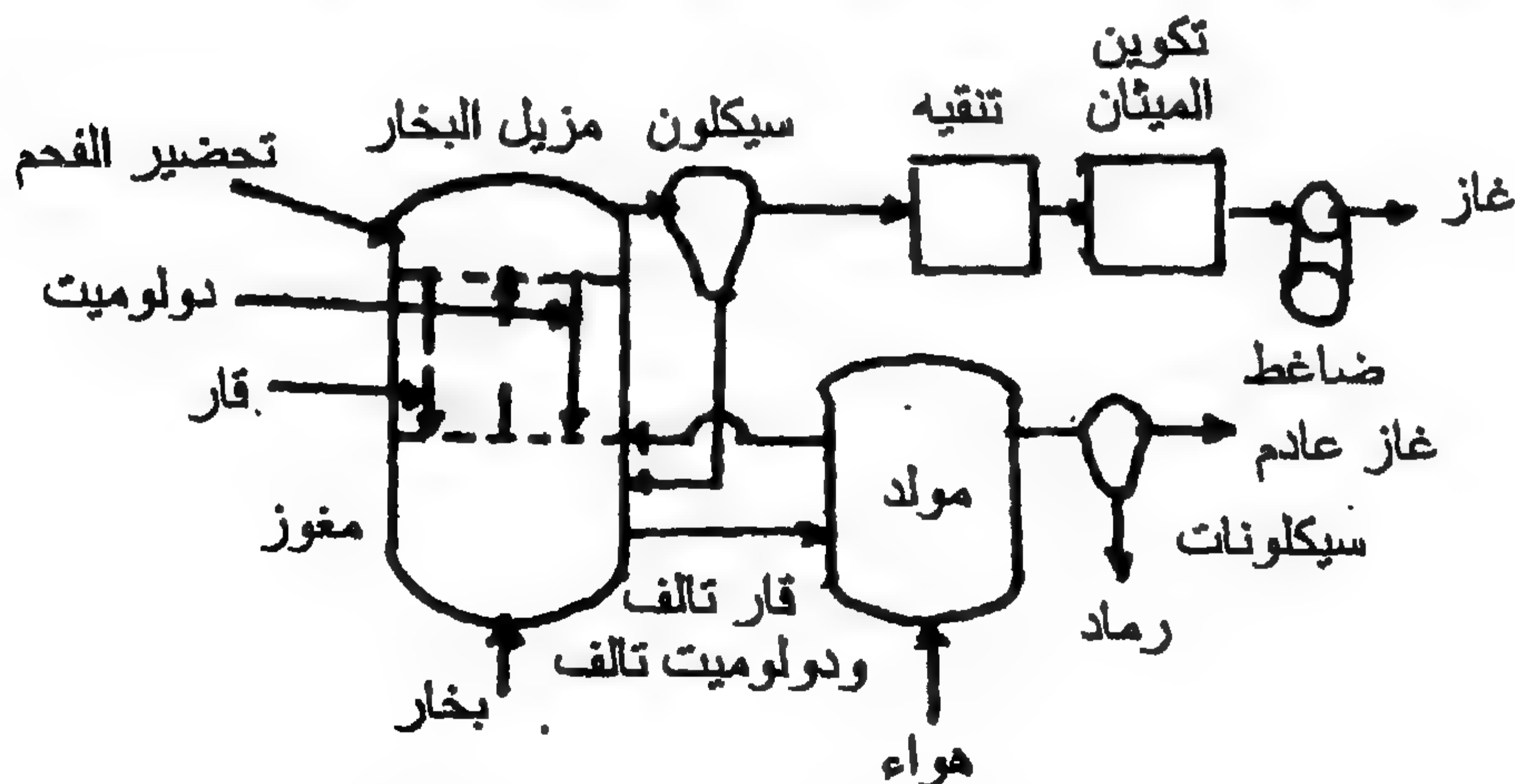
كمية الغاز المنتج تعود إلى وحدة إزالة الأبخرة حيث تخرج منها غاز خام يصاحبه القار الذى لم يتفاعل من وحدة التغويز، مع الدولوميت المستنفذ من وحدة إزالة الأبخرة ووحدة التغويز يتم إرسالها إلى المجدد حيث يتم حرق القار فى الهواء عند 1060 م واستخدام الحرارة فى تحميل الدولوميت قبل تدويره.

المميزات :

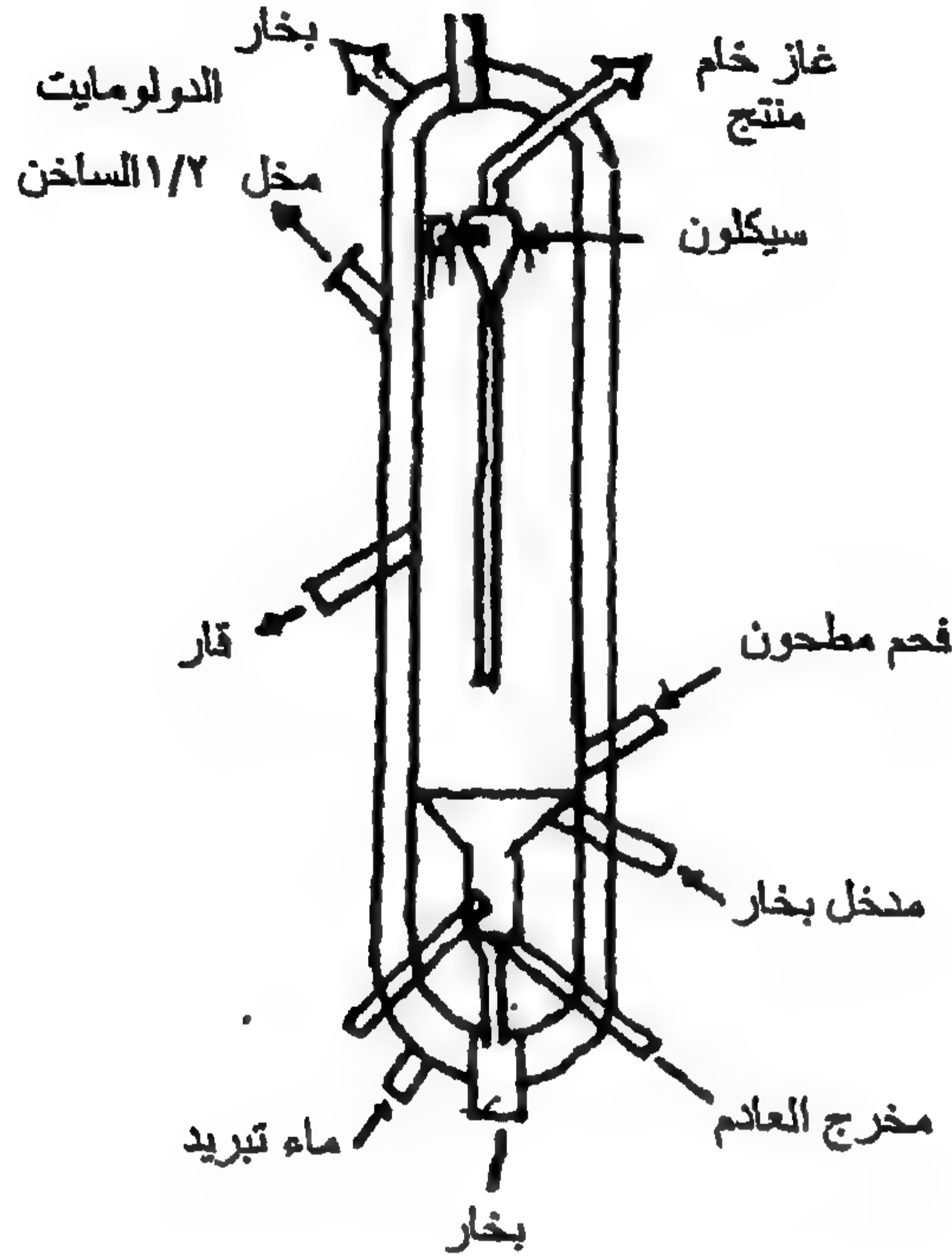
لا تحتاج إلى أكسجين أو هيدروجين وإنتاج غاز خالى من CO_2 .

العيوب :

استخدام الدولوميت يجعل من الضرورى العمل عند درجة حرارة أقل من 870 م وحيث أن تغويز الفحم البيتومينى بالبخار بطئ عند درجة الحرارة هذه، لذلك، فإن العملية مثل عملية تغويز وينكلر تكون محصورة لفحم اللجنيت ودون البيتومينى. مخطط مبسط لعملية قبول CO_2 شكل (92) ومخطط لوحدة التغويز شكل (93).



شكل رقم (92) مخطط مبسط لعملية قبول CO_2



شكل رقم (93) مخطط التغويز باستخدام الدولوميت

وحدات التغويز المجموعة رقم (2) :

Group 2 casifiers (Hydro gasification)

عملية (Hygas)

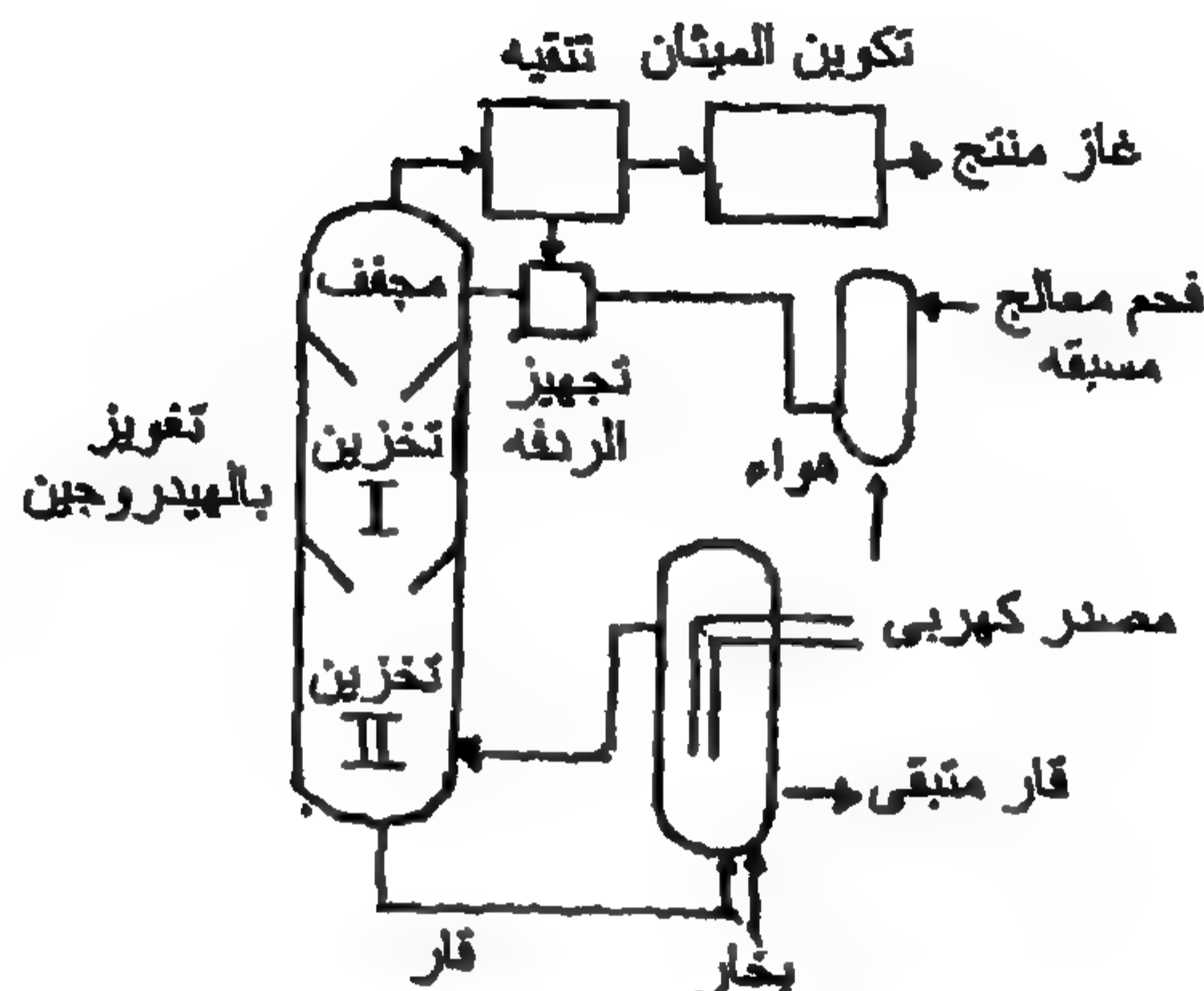
في هذه العملية هدرجة الفحم بالبخار، الهيدروجين عند 70-100 جوى تنتج غاز خام بمكونات $\text{CH}_4 = 37.4\%$ ، $\text{H}_2 = 45\%$ ، $\text{CO} = 13\%$. ولذلك يرسل للتنقية النهائية.

يتم التسخين المسبق للفحم الجاف المطحون جيداً بالهواء عند 425°م وذلك لإفساد خواص التكويك وبعد ذلك يتم تحويله إلى ردة مع الزيت.

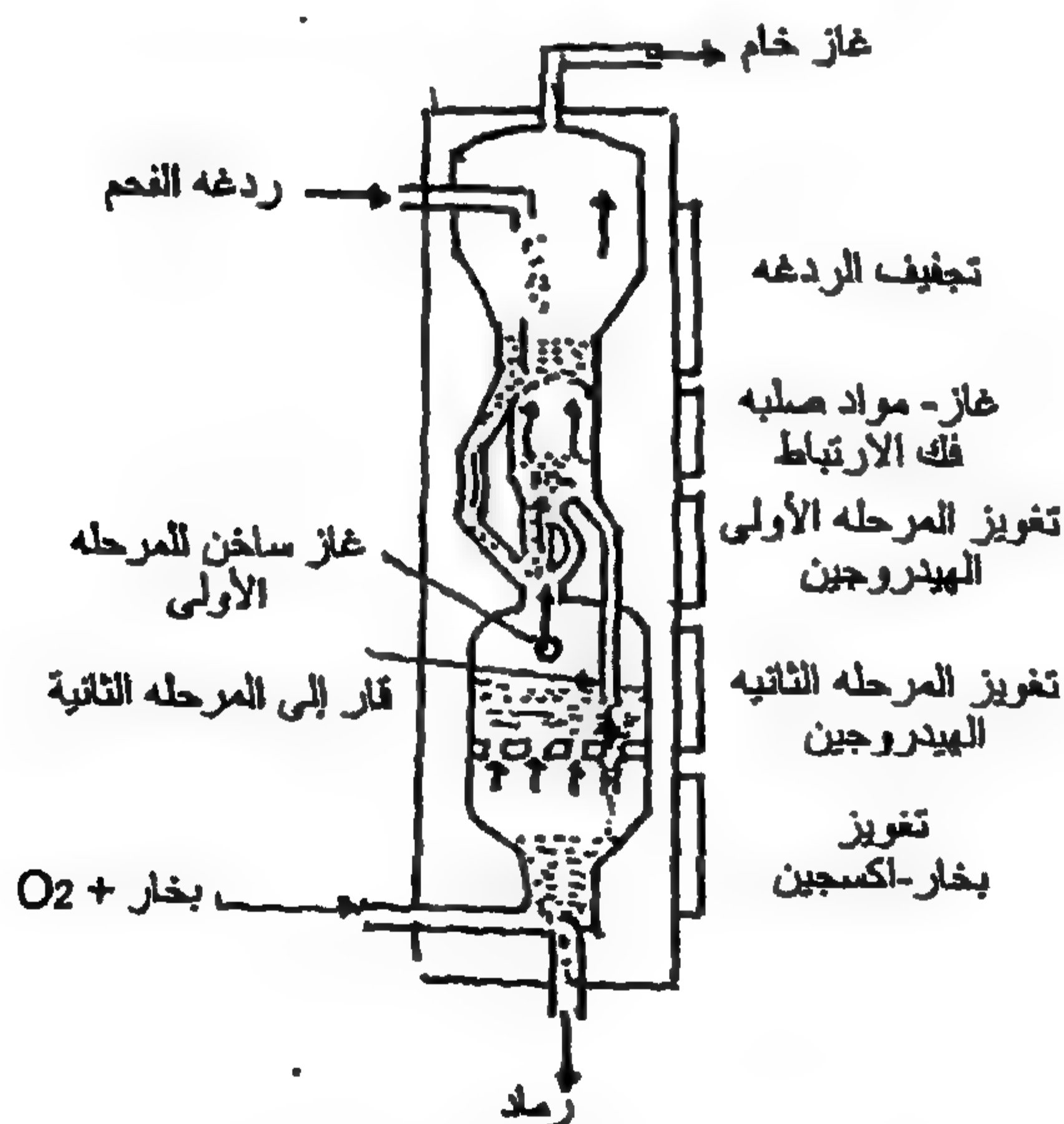
يتم ضخ الردة (Slurry) إلى مقطع المجفف لوحدة التغويز عند 70-100 جوى، حيث يتبخر الزيت ويحمل إلى الخارج مع الغاز المنتج ويتحرك الفحم إلى أسفل خلال تيار الهيدروجين والبخار الصاعد، حيث يتفاعل في المرحلة الأولى عند 650°م وفي المرحلة الثانية عند 925-980°م. الشحنة الغير مستهلكة (التي تكون 50% من شحنة

الوقود الأصلية) التي تسحب من قاع وحدة التغويز وتمر نحو مولد الهيدروجين حيث يتم التميؤ مع البخار لإنتاج $CO_2 + H_2$ الذي يتم استعائته إلى وحدة التغويز.

مخطط مبسط لعملية (Hygas) شكل (94) علوي، مخطط لوحدة التغويز شكل (95).



شكل (94) مخطط تغويز الفحم بالفيدروجين



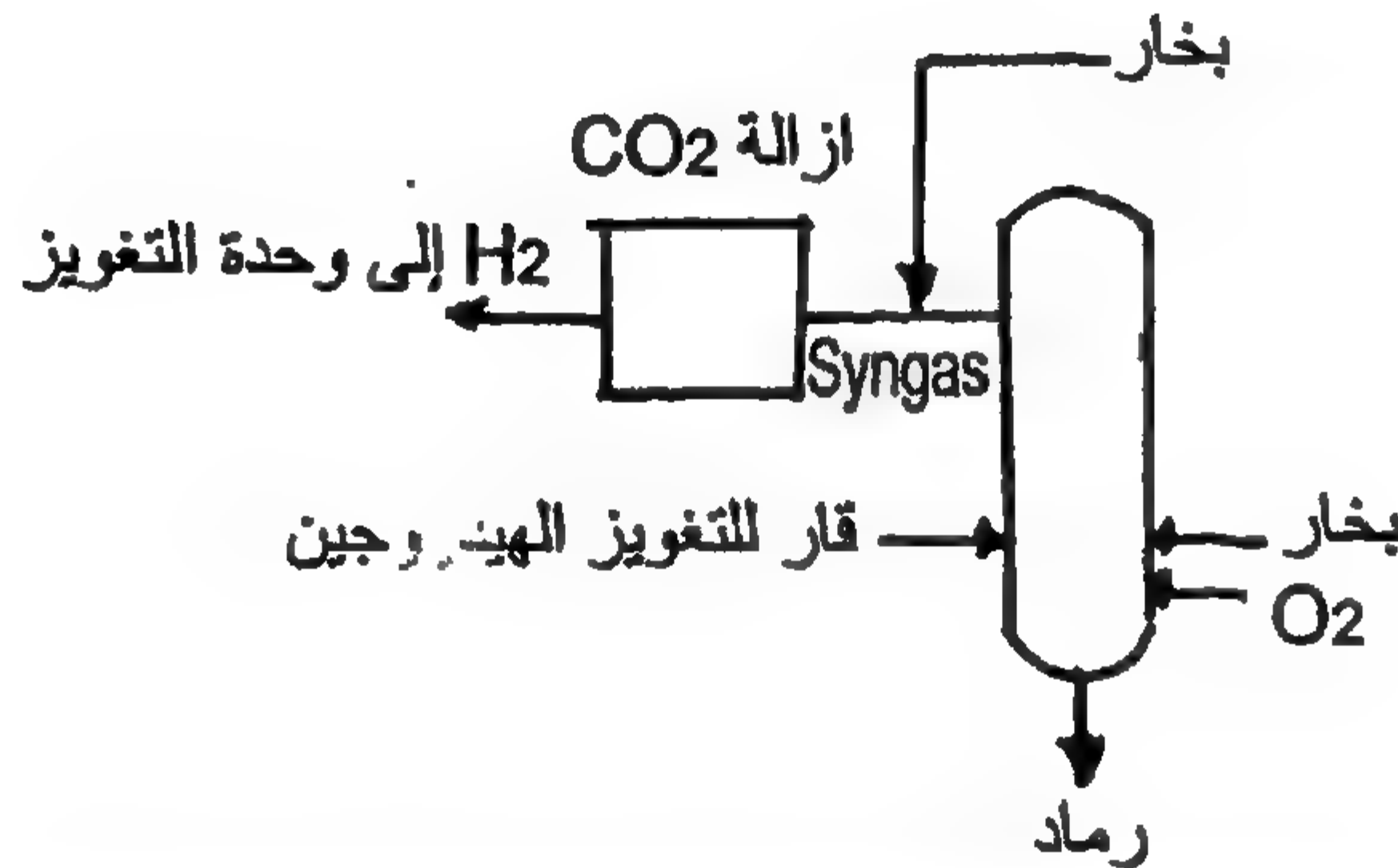
شكل (95) مخطط التغويز بالفيدروجين

مولد الهيدروجين كان يعمل باستخدام عملية كهروحرارية، حيث الحرارة للتفاعل $C + H_2O \rightarrow C + H_2$ ، وذلك بتمرير تيار كهربى خلال القار الممتئ.

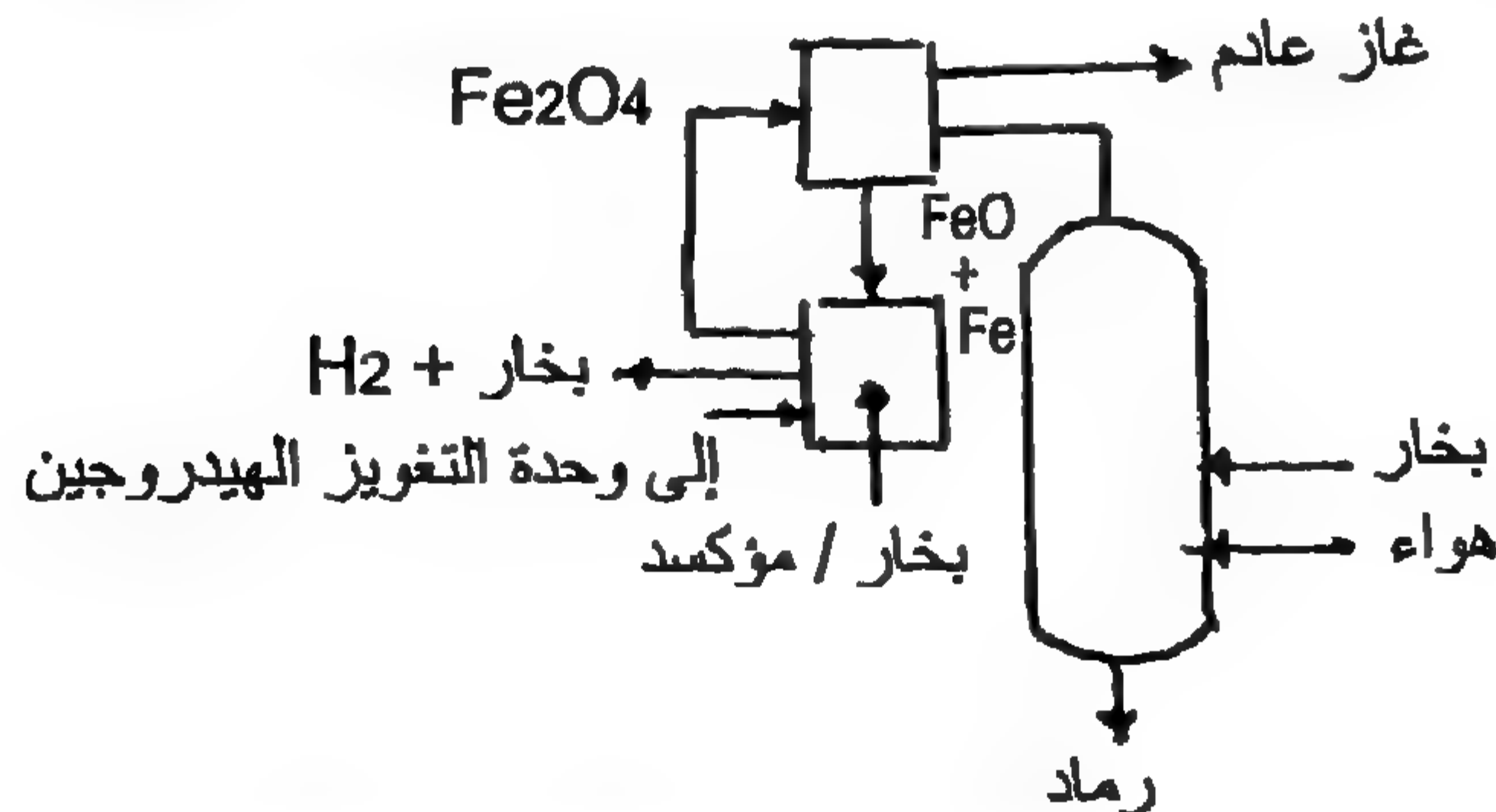
بسبب زيادة الحاجة إلى الطاقة، لذلك فإنه تم التركيز على إنتاج $(CO+H_2)$ بعملية البخار - الحديد أو بالعملية التقليدية لتغويز القار بالبخار والأكسجين.

القار الغير مستهلك من وحدة التغويز يتم تميؤه مع البخار والأكسجين في مفاعل منفصل لإنتاج H_2 , CO . يتم إثراء الغاز الخام بغاز الهيدروجين وبعد إزالة CO يعاد إلى المرحلة الثانية لوحدة التغويز الرئيسية.

من التقنيات الجيدة. يتم نقل القار الساخن من وحدة التغويز إلى وحدة إنتاج الغاز وتهيؤه مع الهواء والبخار عند 1650°C وضغط $70-100$ جوى. الغاز المنتج يؤخذ خلال المختزل حيث يتفاعل مع الماجنتيت (Magnetite) عند 800°C ، 100 ضغط جوى. $(3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2)$. الغاز العادم يتم طرده والمختزل $(FeO + Fe)$ يتم إرساله إلى المؤكسد حيث يلتصق مع البخار عند 800°C ، 100 ضغط جوى، عندئذ يتم توليد Fe_3O_4 ثم عودته إلى المختزل بينما البخار + الهيدروجين يتم إرسالها إلى وحدة التغويز (Gasifier).



شكل (96) مخطط لعملية البخار الأكسجين لتوليد الهيدروجين



شكل (97) مخطط لعملية البخار الحديد لتوليد الهيدروجين.

عملية التغويز بالهيدروجين والميثان :

Hydrane gasification process:

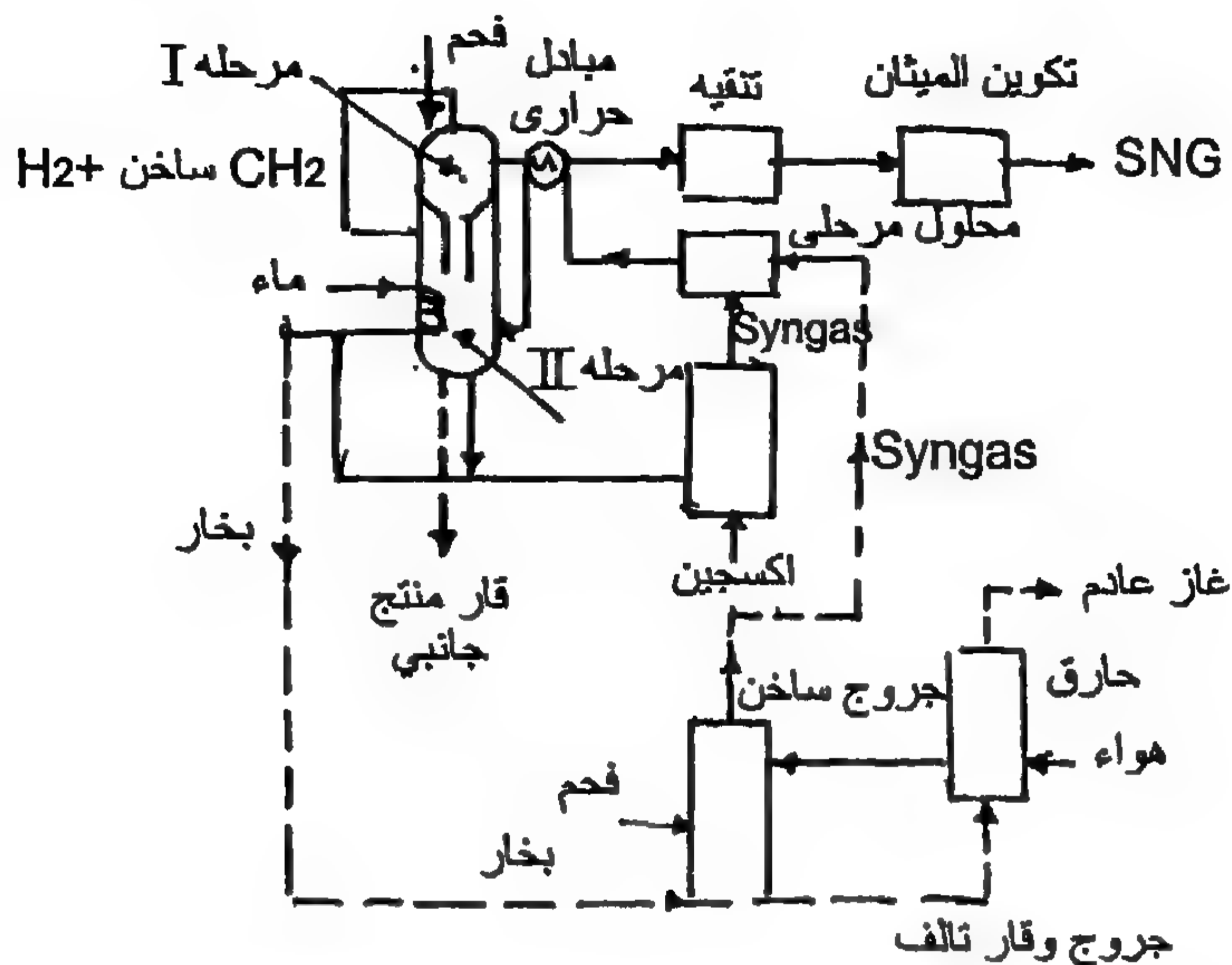
هذه عملية التغويز الهيدروجيني ذات المرحلتين والتي تشبه عملية (Hygas) ولكنها يمكن أن تقبل الفحم من الأنواع القابلة للتكويك والغير قابلة للتكويك وذلك بدون معالجة مسبقة. في وحدة التغويز بالهيدروجين (Hydrogasifier)، يتم أولاً إزالة الأبخرة من المجال المخفف لعالق الفحم في الغاز الغنى بالميثان والهيدروجين وذلك عند 900°م وعند ضغط جوى 100. ثم يلى ذلك التدفق فى عكس اتجاه تدفق الغاز إلى المرحلة الثانية حيث يتم تغويزه جزئياً بواسطة الهيدروجين. إحكام درجة الحرارة فى هذه المرحلة (بسبب عملية تكوين غاز الميثان). حيث التفاعل منتج للحرارة $(CO + BH_2 \rightarrow CH_4 + H_2O)$ يتم تحقيقه بواسطة لفائف أنابيب المياه (Water coils) التى فيها زيادة الحمل الحرارى يساعد فى توليد البخار المحمص.

الغاز الغنى بالهيدروجين للمرحلة الثانية السفلى لجهاز التغويز الهيدروجيني يكون مصدره من أحد مصدرين، وهما:

فى الطريقة الأولى (أى طريقة الأكسجين) يتم نقل القار والبخار المحمص مع O_2 إلى طبقة التميؤ لمنتج الغاز المخلوق ومنتجات الغاز الناتجة يتم تحريكها خلال برج المحول وسلسلة امتصاص CO_2 قبل العودة إلى وحدة التغويز بالهيدروجين.

الطريقة الثانية (التبادلية) تنتج H_2 من الفحم والبخار مع عملية الحرارة من حامل صلب "الجروج" الجروج يأتى من محرقة منفصلة حيث يتم تحضيره بإضافة 5% من الكربون له وحرقة فى الهواء.

مخطط مبسط لطريقة التغويز بالهيدروجين والميثان موضح فى الشكل 98.



شكل رقم (98) مخطط مبسط لطريقة (Hydrane)

وحدة التغويز المجموعة رقم (3) :

في هذه الوحدة يتم إنتاج نفس الغاز الخلق كما في حالة وحدات التغويز في المجموعة رقم (1)، ولكن يتم تغويز الفحم في المجال السائل والذي يعمل كذلك كعامل مساعد في تفاعل التغويز.

الفصل الواحد والثلاثون

غاز الزيت من عمليات تغويز الزيت

Oil gas from oil gasification processes

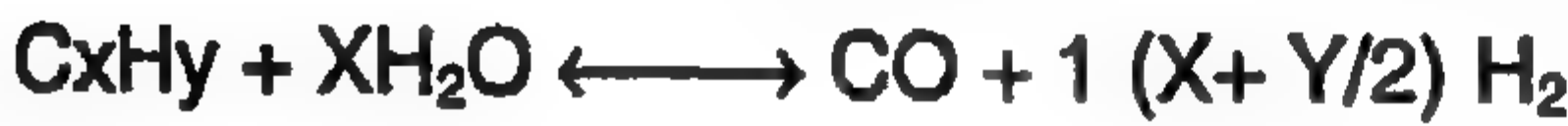
31

غاز الزيت يتم إنتاجه بتغويز الزيوت (من المنتجات البترولية) ويستخدم كوقود غازي أو كمصدر لتصنيع الغاز لإنتاج الأمونيا في مصانع السماد النيتروجيني. شحنة التغذية للتغويز هي المقطرات الخفيفة والمتوسطة والزيوت الثقيلة (مع انخفاض نسبة الكربون إلى الهيدروجين H/C). تغويز الزيت يشمل التكسير، إضافة الهيدروجين أو الأكسجين وإزالة الكربون (في شكل قار، كوك وأكاسيد الكربون) الهيدروكربونات من C₅ حتى C₁₅ هي زيت سائل عند درجة الحرارة العادية.

مجال التغويز في الأكسجين + البخار الذي يتفاعل مع الزيت كالاتي:



تفاعل الأكسدة الجزئية - منتج للحرارة



تفاعل التسخين بالبخار - ماص للحرارة



تكسير الهيدروكربونات ماص للحرارية.

متطلبات الحرارة للتفاعل الماص للحرارة يتم توفيرها بواحدة من ثلاث طرق.

- الطريقة الحلقية بتقسيم العملية إلى فترتين: النفخ والتشغيل.
 - الطريقة المستمرة بحرق جزء من الوقود في وحدة التغويز باستخدام الأكسجين والبخار بدلاً من الهواء والبخار.
 - التسخين الخارجي بإدخال وحدة التغويز في فرن.
- عمليات تغويز الزيت تنقسم إلى الآتي:
- عملية حلقية بدون عامل وسيط مثل (Semet - Solvay process)
 - عملية حلقية باستخدام عامل وسيط مثل (Segas process and onia-gegi process)

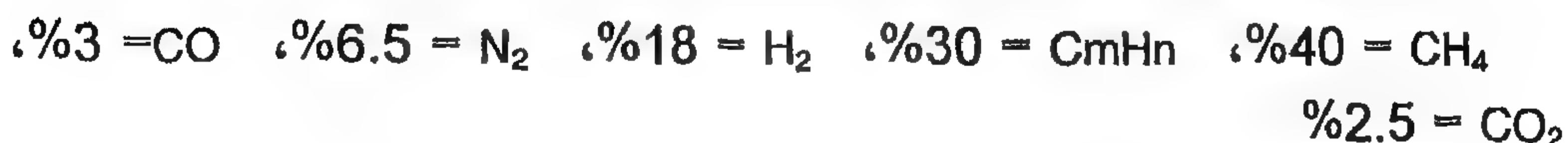
- عملية التحسين المستمرة باستخدام البخار كعامل وسيط (لنافتا)
- عملية الاحتراق الجزئي مثل : (Sheel and Texaco, koppers – totzek)
- من بين العمليات السابقة فإن المهم منها هي العمليات الآتية :
Steam reforming (Naphtha), Onia-gegi, segs, smet-solvay
- تحسين النافتا بالبخار.

عملية : (Semet – solvay)

هذه العملية الدورية الحلقية بدون عامل وسيط تنتج وقود غاز غنى وذلك بتغويز زيت الوقود الثقيل (المازوت)/ زيت الغاز (السولار) والمقطرات الخفيفة. وإثنين من الأوعية التشابهية (لها غرفة تبخير علوية وغرفة التكسير المملوءة بمواد ملئ Chequour) متصلين عند القمة شاملاً وحدة التغويز. أثناء فترة التشغيل، يتم إمرار البخار للعملية من خلال مادة الملء الساخنة لأحد الأوعية وعند التسخين المسبق يختلط مع البخار الناتج برش الزيت عند قمة نفس الوعاء. الخليط يمر إلى أسفل خلال الوعاء الثانى حيث يتم الحصول على التغويز المطلوب. الكربون الذى يتكون أثناء العملية يتم ترسيبه على حوائط غرفة المبخر ومواد الملء فى الوعاء الثانى. المادة من القار تخرج مع الغاز. الغاز المنتج يتم مروره خلال صندوق الغسيل والمكثفات ثم يرسل إلى خزانات حفظ الغاز.

خلال فترة (الاسترجاع) المنخفض، يتم إيقاف الإمدادات بالزيت والبخار ودفع الهواء فى عكس اتجاه الغاز فى الدورة السابقة. حرق الكربون المرسب يعيد درجة حرارة النظام (560 – 900 °م). يستخدم التنظيف بالبخار ما بين مرحلة النفخ (Blow) والتشغيل (Run) وكذلك التشغيل والنفخ. الدورة الكاملة تستغرق حوالى 4 دقائق.

المكونات التقليدية لغاز الزيت المنتج بهذه الطريقة هي كالتى:



القيمة الحرارية = 1000 كيلو كالورى/المتر المكعب (جاف)

الجاذبية النوعية (الهواء = 1) = 0.72

متطلبات البخار = 0.6 كجرام/كجرام من الزيت

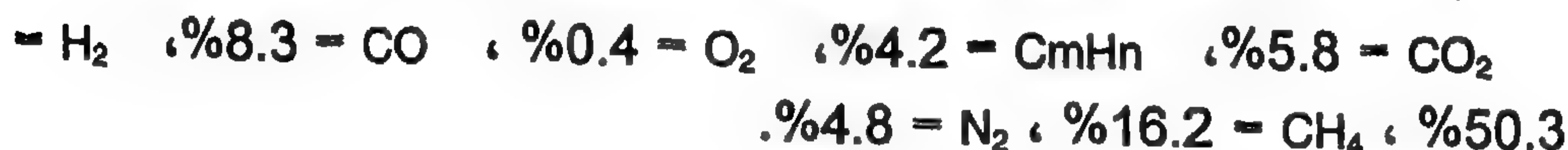
كفاءة الغاز البارد = 55% من كل الزيت.

عملية (Segas process)

هذه عملية حلقيّة استرجاعية بالعامل الوسيط. تتكون وحدة التغويز من ثلاث أوعية. الوعاء الأول له غرفة عالية لتبخير الزيت والقاع مملوء بمادة الملاء للتسخين المسبق للبخر. الوعاء الأوسط يحتوى العامل الوسيط (المجنيزيا مع 1% جبر كعامل تنشيط) والوعاء الأخير يكون مملوء بمادة الملاء للتسخين المسبق للهواء.

أثناء دورة التشغيل، يدخل البخار نحو قاع سخان البخار المسبق ويتم رش الزيت فى غرفة التبخير. خليط البخار عالى التحميص وأبخرة الزيت يمر إلى أسفل خلال غرفة العامل الوسيط حيث يحدث التغويز. الغاز الساخن يتم إرساله إلى الوعاء الأخير وذلك للتسخين المسبق للهواء أثناء عملية النفخ. أخيراً، يدخل الغاز صندوق الغسيل والمكثف. أثناء عملية نفخ الهواء، فإن الهواء يسرى فى إتجاه معاكس للغاز خلال فترة التشغيل (Run period). رواسب الكربون على العامل الوسيط وحوائط غرفة التبخير يتم حرقها. يتم الإمداد ببعض زيت التسخين فوق غرفة العامل الوسيط لاستمرار درجة الحرارة 1000 م. الغاز العادم يتدفق نحو وحدة التسخين المسبق للبخار وعادم حرارة الغلاية.

زمن الدورة حوالى 4 دقائق وكل زيوت الوقود يمكن استخدامها كشحنة غذاء لإنتاج غاز الزيت بقيمة حرارية 4500 كيلو كالورى/المتر المكعب (مثل غاز فرن الكوك). المكونات العادية لغاز الزيت المنتج بهذه الطريقة كالتالى:



القيمة الحرارية الكلية = 4700 كيلو كالورى/ المتر المكعب (جاف)

الجاذبية النوعية (الهواء = 1) = 0.52

هذا الغاز يمكن استخدامه بديلاً عن غاز الفحم فى إمدادات الغاز للمدينة للاستخدام فى تسخين الأفران المنزلية.

طريقة : (Onia - gegi)

هذه كذلك طريقة حلقيّة باستخدام العامل الوسيط تشبه الطريقة (Segas). وهى تستخدم النيكل كعامل وسيط وتنتج غاز الزيت بقيمة حرارية حوالى 4500 كيلو كالورى/ المتر المكعب. وجاذبية نوعية 0.5. ويمكن استخدامه بدلاً من غاز الفحم فى نظام إمدادات الغاز للمدينة.

البخار لإعادة تشكيل النافثا : (Steam reforming naphtha)

النافثا التي أزيل منها الكبريت يتم تغويزها/ تشكيلها باستخدام البخار في مفاعل أنبوبي به النيكل كعامل وسيط.

نظراً لأن الكبريت يسبب تثبيط نشاط النيكل كعامل وسيط، فإنه يلزم إزالة الكبريت من النافثا قبل إعادة تشكيلها بالبخار.

المفاعل الرئيسي لإعادة التشكيل/ التغويز يكون في شكل ثلاثة صفوف من الأنابيب الصلب المعبأة بالعامل الوسيط. يتم تسخينها في فرن عند 960°م. الغازات العادمة تستخدم في توليد بخار الحرارة الفاقدة عند 20 جوى، تحميص بخار التفاعل والتسخين المسبق لهواء الحرق.

خليط بخار النافثا الخالى من الكبريت، وفائض الهيدروجين والبخار السابق تسخينه يدخل المفاعل من القمة. يتم التفاعل عند ضغط حتى 28 جوى ودرجة حرارة حتى 840°م.

في وحدة تصنيع غاز المدينة، يترك الغاز المفاعل عند 700°م وعند ضغط 19 جوى. الحرارة المحسوسة للغاز يتم استخلاصها في غلاية الفقد الحرارى. يتم عندئذ تمريره خلال المحول $(CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O)$ ، حيث ينخفض CO إلى 3%. الحرارة المدركة للغاز يتم استخلاصها في غلاية الفقد الحرارى، المقتصد (Economiser) ووحدة التسخين المسبق للنافثا وذلك قبل التبريد والغسيل بمحلول الكربون لإزالة CO_2 . أخيراً يتم إثراء الغاز (بالغاز الطبيعي/ غاز التكرير) وإمداده إلى المستهلك للاستخدام كوقود غاز. عند الرغبة في إنتاج غاز مخلق فإنه يتم استخدام وحدة إعادة تشكيل ثانوية (Secondary Reformer) لإعادة صياغة الغاز الخارج من وحدة إعادة التشغيل الأولى. يتم خلط الهواء مع الحرق الأولى للغاز كجزء من حرق ورفع درجة حرارة الغاز إلى 200°م التى عندها يتم استكمال عملية إعادة التشكيل فوق عامل وسيط خاص من النيكل. الغاز الذى يترك وحدة إعادة التشكيل الثانية عند 900°م. يتم عندئذ تمريره خلال غلاية الفقد الحرارى قبل المعالجة التالية لتصنيع الأمونيا. إعادة تشكيل النافثا بالبخار تتم غالباً لإنتاج وقود الغاز وجزئياً لتحليق الغاز لإنتاج السماد.

عملية الاحتراق الجزئي (عملية شل للتغويز)

PARTIAL COMBUSTION PROCESS (SHELL GASIFICATION PROCESS)

هذه العملية تستخدم أساساً في إنتاج غاز التصنيع وكذلك وقود الغاز، وهي عملية مستمرة، وغير مستخدمة للعامل الوسيط، ذاتي الحرارة (Autothermic).

شحنة الغذاء من الأكسجين والبخار يتم التسخين المسبق لكل منهما على حدة. إلى حوالي 300°م ثم جمعها معاً في المفاعل الذي هو أساساً موقد حيث الأكسجين والبخار يتم خلطهم في الحال قبل الاحتراق الجزئي وحدث اضطراب في الغرفة. المفاعل الأسطوانى المبطن بالطوب يعمل عند 1000-1500°م وضغط من 10-40 جوى. الغاز الخارج هو خليط من CO_2 , CO , H_2 وكمية صغيرة من غاز الميثان وكربون صلب (الذى يزال بالغسيل بالماء). يتم تحويل CO بالمناوبة وتتم إزالة CO_2 . الغاز الساخن الذى يخرج عند 1000-1200°م ينتج البخار في غلاية العادم الحرارى. مكونات وخواص الغاز المنتج (باستخدام الشحنة من النافثا) كالتالى:

$$CO_2 = 4.8\%, CO = 41.8\%, H_2 = 51.7\%, CH_4 = 0.3\%, N_2 = 1.4\%.$$

القيمة الحرارية الكلية = 2870 كيلو كالورى/م³ (جاف)

الجاذبية النوعية (الهواء = 1) = 0.52

كفاءة الغاز البارد = 84% من شحنة الغذاء.

تكلفة الإنشاءات الرأسمالية مرتفعة.

عملية الهدرجة : (Hydrogenation process)

يستخدم التكسير الهيدروجينى للزيت الخام أو زيت الوقود الثقيل (المازوت) لتغويزه في هذه العملية وغاز الزيت المنتج يمكن استخدامه كوقود غاز ثرى أو إعادة التشكيل لتصنيع الغاز أو مكون الغاز في غاز المدينة.

الشحنة السابق تسخينها والغاز الغنى بالأكسجين يتم تغذيتها إلى مفاعل التميؤ بطبقة الكوك عند 700-900°م وحتى 50 ضغط جوى حيث يحدث تكسير للمواد الأليفاتية (Aliphatics) والمواد الأروماتية (Aromatics) يحدث لها إزالة الألكلة (Dealkylation) لإنتاج البنزين (C_6H_6)، التولوين ($C_6H_5CH_3$) والنفثالين ومنتجات جانبية.

مكونات الغاز والخواص (المنتج بواسطة هدرجة الزيت الخام) هي كالتالى:

الفصل الواحد والثلاثون _____ كيمياء الوقود الحفري

$\text{CO}_2 = 0.2\%$ ، $\text{CmHn} = 0.3\%$ ، $\text{CO} = 2.9\%$ ، $\text{H}_2 = 36.3\%$ ،
 $\text{CH}_4 = 45.9\%$ ، $\text{C}_2\text{H}_6 = 13.5\%$ ، $\text{N}_2 = 0.9\%$.

القيمة الحرارية الكلية = 7800 كيلو كالورى/متر مكعب (جاف)

الجاذبية النوعية = 0.44 (الهواء = 1)

كفاءة الغاز البارد = 73% من شحنة الغذاء.

يتم استعادة البنزين والتولوين والنفثالين كمنتجات جانبية.

كيمياء الهيدروكربونات Hydrocarbons

(1)

الهيدروكربونات هي مواد تتضمن فقط الكربون والهيدروجين. بسبب قدرة ذرة الكربون على اقتسام تكافؤ واحد أو اثنين أو ثلاثة مع ذرة كربون أخرى وبسبب رغبة الارتباط الشديدة بين الكربون والهيدروجين ووصلات الكربون (Carbon bonds) المتاحة، فإن أعداد المركبات من الهيدروكربون كبيرة جداً.

كلا من الغاز الطبيعي والبتروول هما المصدر الرئيسى للهيدروكربونات. الهيدروكربونات من تلك المصادر تعمل كمادة أولية لآلاف الكيماويات العضوية، بما فيها تلك المواد من صناعة الشعيرات المخلقة، البلاستيك، الراتنجات، مواد اللصق. الفحم هو المصدر الرئيسى لمواد الهيدروكربون، وخاصة الهيدروكربونات الأروماتية (Aromatic) مثل (Anthracene , naphthalene , Benzene).

التصنيف: يوجد تسعة أنواع رئيسية من المركبات الهيدروكربونية من وجهة نظرية البناء وهي موجزة في الجدول رقم (2)، المصطلحات في الجدول رقم (1).

جدول (1/أ) خواص الهيدروكربونات النموذجية

الهيدروكربون	الرمز الكيماوى	وزن المعادلة	الجانبية النوعية	نقطة الانصهار م	الغليان م
1	2	3	4	5	6
البارافينات Paraffins					
ميثان Methane	CH ₄	16.03	0.558	184 -	161.4 -
إيثين Ethane	CH ₃ CH ₃	30.05	1.049	172 -	88.3 -
بروبين Propane	CH ₃ CH ₂ CH ₃	44.06	1.558	189.9 -	44.5 -
ن-بيوتين n-butane	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₃	58.08	0.601	135 -	0.6
إيزوبيوتين Isobutane	(CH ₃) ₃ CH	58.08	0.603	145 -	10.2 -
ن-بنتين n-Pentane	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	72.09	0.631	131.5 -	36.2
إ-بنتين I-Pentane	(CH ₃) ₄ C	72.09	-	20 -	9.5
إيزوبنتين Isopentane	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₃	72.09	0.621	159.7 -	28

هكزين Hexanes					
6-	-	0.654	86.11	$(CH_3)_2CH(CH_2)_3CH_3$	B-Methyl pentane
58.1	35.1-	0.668	86.11	$(CH_3)_2CHCH(CH_3)_2$	B,Y-Dimethyl butane
64	-	0.676	86.11	$CH_3CH(C_2H_5)_2$	B-Ethyl butane
69	14.3 -	0.660	86.11	$CH_3(CH_2)_4CH_3$	n-Methyl pentane
49.7	18.2-	0.649	86.11	$(CH_3)_3C(C_2H_5)$	B-B-Dimethyl butane
98.4	90.5-	0.684	100.12	$CH_3(CH_2)_5CH_3$	n-Heptane
125.8	56.5-	0.704	14.114	$CH_3(CH_2)_6CH_3$	n-Octane
150.6	51-	0.718	128.16	$CH_3(CH_2)_7CH_3$	n-Nonane
174	32-	0.73	142.17	$CH_3(CH_2)_8CH_3$	n-Decane
أوليفينز (Olefins)					
103.8 -	169.4-	0.978	28.03	$CH_2 : CH_2$	إيثيلين Ethylene
47 -	85.2 -	1.498	42.05	$CH_3CH : CH_2$	بروبيلين Propylene
5-	13-	0.6	56.10	$C_2H_5CH : CH_2$	α-بيوتيلين α-butylene
3	127 -	-	56.10	$CH_3CH : CHCH_3$	β-بيوتيلين β-Butylene
6-	-	-	56.10	$(CH_3)_2C : CH_2$	Isobutylene
40	-	-	70.08	$(CH_3)_2CHCH : CH_2$	Iso amylene (α)
64.1	98.50	0.683	84.09	$C_4H_9CH : CH_2$	Hexene
99	-	-	98.18	$CH_3(CH_2)_4CH : CH_2$	Heptene
أستيلينز Acetylenes					
83.6 -	81.8 -	0.906	26.02	$CH : CH$	أستيلين Acetylene
27.5 -	104.7 -	0.660	40.03	$CH_3C : CH$	Methyl acetylene
18.5	130 -	0.668	54.05	$C_2H_5C : CH$	Ethyl acetylene
40	95-	0.722	68.06	$C_3H_7C : CH$	n-propylacetylene
29.3	-	0.685	68.06	$(CH_3)_2CHC : CH$	Isopropyl actylene
داي أوليفين Dioléfins					
-	-	-	50.02	$CH : CC : CH$	Butadiyne
85	6-	0.805	87.05	$CH : CCH_2CH_2C : CH$	Biproparyl
سيكلوبارافينز Cycloparaffins					
34-	126.6-	0.72	42.08	C_3H_6	Cyclopropane
11.5	50 -	0.703	56.1	C_4H_8	Cyclobutane
49.5	93.3-	0.745	70.13	C_5H_{10}	Cyclopentane
81.4	6.5	0.779	84.09	C_6H_{12}	Cyclohexane
118	-	-	98.81	C_7H_{14}	Cycloheptane
Cycloolefins					
3	-	0.693	54.05	$CH_2 CH_2CH : CH$	Cyclobutene

45-	-	0.775	68.06	CH:CH CH ₂ CH ₂ CH ₂	Cyclopentene
83.3	103.7-	0.810	82.14	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH:CH	Cyclohexene
Cycloolefins					
42.5		0.805	66.05	CH ₂ CH:CH:CH	Cyclopentadiene
68.5	-	-	80.12	C ₆ H ₈	1,2-Cyclo hexadiene
177	96.9 -	0.842	136.23	C ₁₀ H ₁₆	Limonene
Benzoids					
80.1	5.5	0.879	87.11	C ₆ H ₆	Benzene
110.8	95-	0.866	92.13	C ₇ H ₈	Toulene
144	25-	0.881	106.16	C ₈ H ₁₀	O-xylene
139.3	47.4-	0.867	106.16	C ₈ H ₁₀	M-xylene
138.5	13.2	0.861	106.16	C ₈ H ₁₀	P-xylene
136.2	94.4-	0.867	106.16	C ₈ H ₁₀	Ethyl benzene
152.5	96.9 -	0.862	120.19	C ₉ H ₁₂	Cumene (Isopropyl benzene)
217.9	80.2	1.145	128.16	C ₁₀ H ₈	Naphthalene
254.9	69.5	0.992	154.2	C ₁₂ H ₁₀	Biphenyl
265	26.5	1.001	168.23	C ₁₃ H ₁₂	Diphenyl methane
295	116	-	166.08	C ₁₃ H ₁₀	Diphenylene methane (Fluorene)
284	52.5	0.987	182.25	C ₁₄ H ₁₄	Bibenzyl
341	217.5	1.25	178.22	C ₁₄ H ₁₀	Anthracene
340	99.5	1.179	178.22	C ₁₄ H ₁₀	Phenanthrene
359	93.4	1.014	244.32	C ₁₉ H ₁₆	Triphenyl methane

ملاحظات نحو نظام تسمية الهيدروكربونات :

يوجد نظامين لتسمية الهيدروكربونات، وهما التسمية القديمة التي تشمل البارافين، الأوليفين، الأسيتيلين.. الخ والتسمية الحديثة وهي Alkyne, Alkene, Alkane. التسمية القديمة مازالت تستخدم في المجال الهندسي والتجاري، بينما التسمية الجديدة لقيت قبولا في المجال العلمي. والمكافئ هو الآتي (1/2):

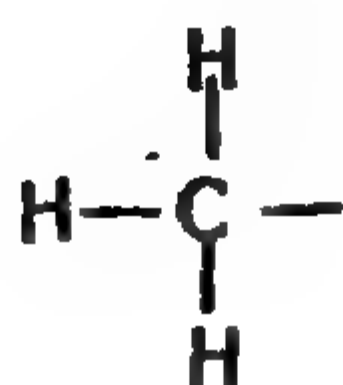
الأسماء العلمية الجديدة	الأسماء التجارية القديمة
Alkanes	Paraffins
Cycloalkanes alkenes .	Cycloparaffins olefins
Diolefins	Alkadienes
Cycoolefins	Cycloalkenes
Cyclodiolefins	Cycloalkadienes
Alkynes	acetylenes
Diacylenes	Alkadiyes
Benzenoids	Arenes
Paraffin-benzenoids	Mixed alkane – arenas

جدول (3) الأقسام الرئيسية للهيدروكربونات:

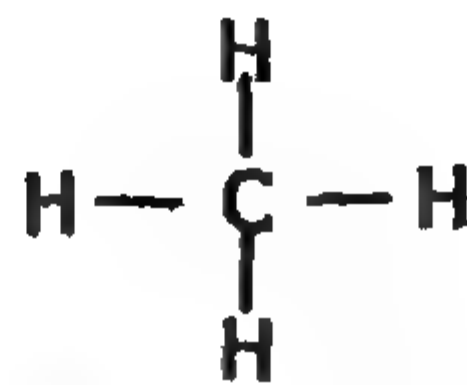
القسم	معادلة السلسلة المتشاكلية	أمثلة
البناء المتسلسل Chain structure		
المشبع، لكل أربعة كربون واجهة بارافينات	C_nH_{2n+2}	الميثان (CH_4) , Isobutane $(CH_3)_3CH$
الغير مشبع: 2 رباط واحد للكربون الأولوفينيز	C_nH_{2n}	إيثلين $H_2C:CH_2$, Isobutylene $(CH_3)_2C:CH_2$
3 رباط واحد للكربون Acetylenes	C_nH_{2n-2}	Acetylene $HC:CH$, Ethylacetylene $CH_3CH_2C:CH$
اثنين رباط مزدوج للكربون Diolenes	C_nH_{2n-2}	Propadiene $H_2C:C:CH_2$, Biviny $CH_2:CH:CH:CH_2$
اثنين رباط ثلاثي للكربون Diacetylenes	C_nH_{2n-6}	Butadiyne $HC:C:C:CH$
البناء بالحلقة الواحدة، الشبع، لكل رباط كربون واحد		
Cycloparaffins	C_nH_{2n-2}	cyclopropane $CH_2:CH_2CH:CH$
Cyclodiolenes	C_nH_{2n-4}	Cyclohexadiene C_6H_8
Benzenoids		
بناء حلقي من ستة من الكربون، غير مشبع، لكل حلقة ثلاثة أربطة كربون فردية، وثلاث أربطة كربون مزدوجة. الحلقات الفردية رباط متسلسل	C_nH_{2n-6}	Benzene C_6H_6 , Toulene C_7H_8 , Cymene $C_{10}H_{14}$
حلقات مزدوجة حلقات مزدوجة متشابهة	C_nH_{2n-14}	Biphenyl $C_{12}H_{10}$, Diphenylmethane $C_{13}H_{12}$
حلقات ثلاثية متشابهة خليط حلقي - متسلسل Paraffin-Benzenoid Olefin-Benzenoid Acetylene-Benzenoid		Diphenyl methane $(C_6H_5)_2CH_2$, Phenyl ethylene (Styrene) $C_6H_5CH:CH_2$, Phenylacetylene $C_6H_5C:CH_2$

البارافينات : (Paraffins)

أبسط مركبات الهيدروكربون هو غاز الميثان (CH_4) ، وهو مركب مشبع، حيث كل أربطة الكربون المتاحة أخذت بواسطة ذرات الهيدروجين. الميثان هو وحدة البناء لسلسلة طويلة ذات مركبات متشابهة المعروفة باسم البارافين. في تسلسل البارافين العادي (التسلسل المستقيم)، فإن المركبات يمكن اعتبارها مجموعات من الميثيل $(2Methyl Groups)$ ، واحدة عند كل طرف نهاية للسلسلة، مع عدد معين من CH_2 (مجموعات Methylene) فيما بينها لتكوين سلسلة طويلة مستمرة.



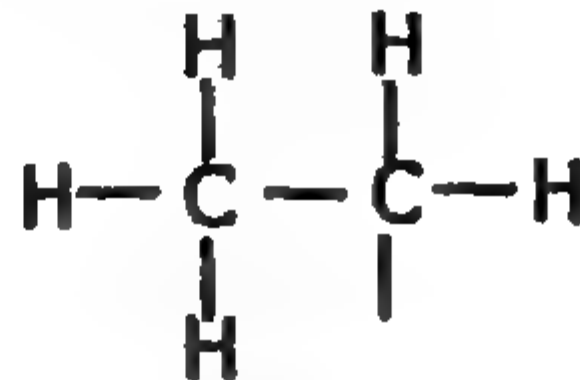
Methyl Group



Methane



Methylene Group

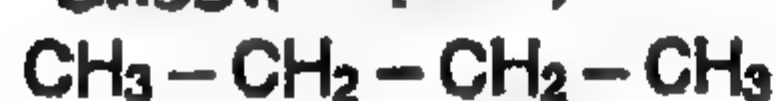


Ethane

الإيثين هو ببساطة عدد اثنين مجموعة ميثيل متصلين معا.
السلاسل المكونة هي كالاتى:



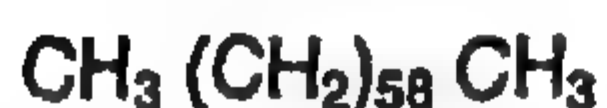
(Propane) بروبين



(Putane) بيوتين



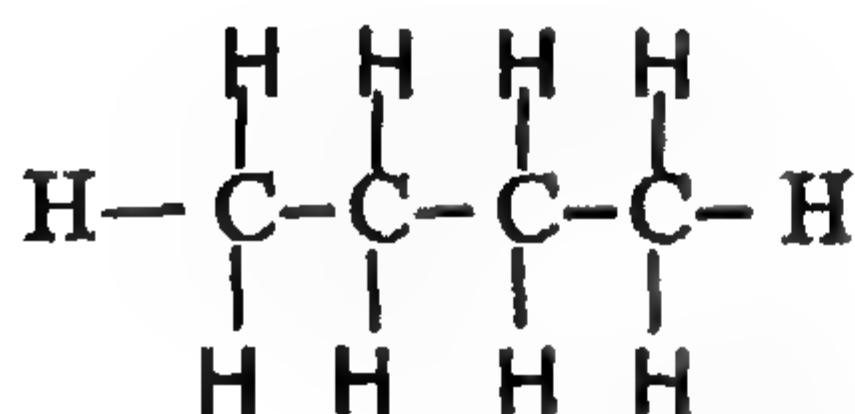
السلاسل الطويلة جداً معروفة، والتي تشمل:



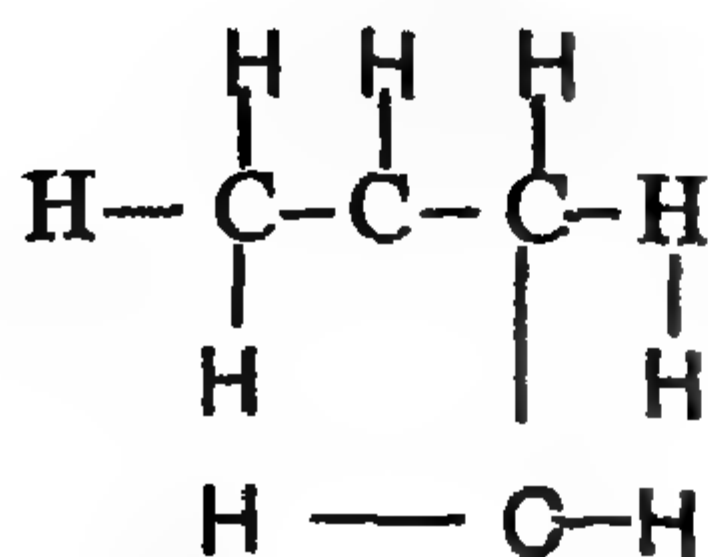
Hexacontane

المعادلة العامة لسلسلة البارفين المتشابكة هي : $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ، ويمكن مقارنتها
بالهيدروكربونات الأخرى كما فى الجدول (1)

مع البدء بالبيوتين (Butanes)، يحدث تشعب للتسلسل وبالتالى مع زيادة عدد
الكربون، فإن عدد الأيزومارز (Isomers) يزداد.



n-Butane



Iso Butane

ملحق (1) كيمياء الوقود الحفري

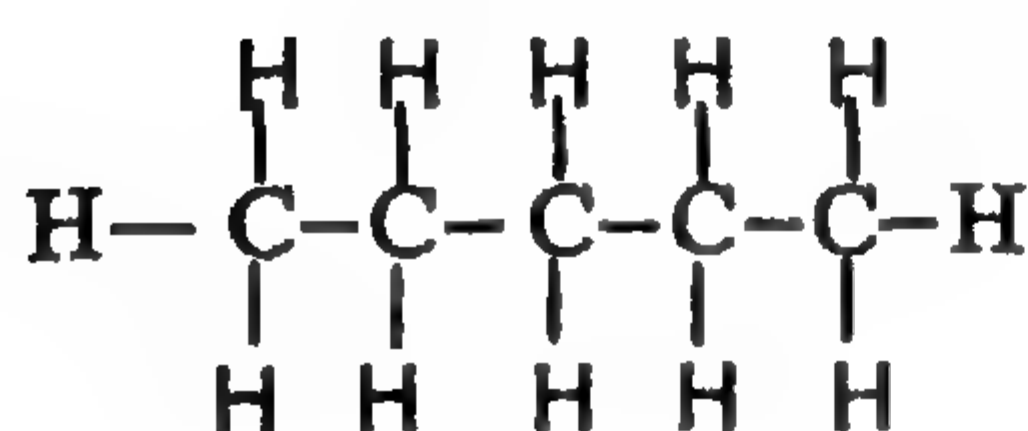
البارافينات ذات اربع ذرات كربون وأقل تكون كلها غازات. البارافينات ذات عدد ذرات كربون من 5-6 كلها سائل عند الظروف القياسية، وكل المركبات ذات 17 ذرة كربون أو أكثر تكون صلبة.

التغير في نقطة الغليان ونقطة الانصهار مع زيادة ذرات الكربون واضح من الجدول رقم (2).

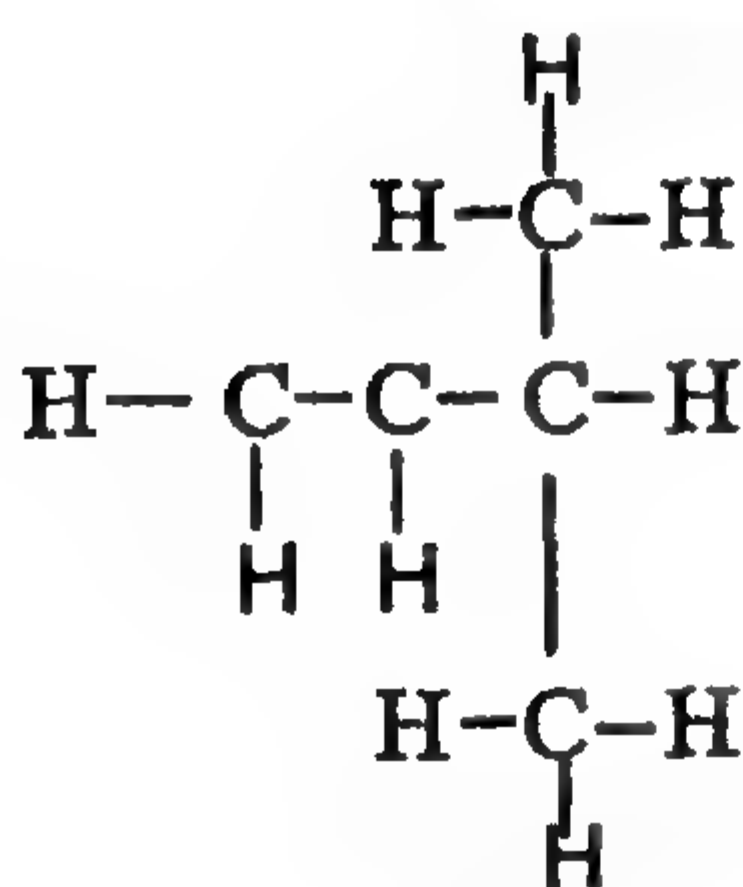
البارافينات تعتبر مستقرة إلى حد ما ولا تتفاعل عند درجات الحرارة العادية مع عوامل الأكسدة، مثل برمنجنات البوتاسيوم أو حامض الكروميك (Chromic acid)، أو حامض النيتريك.

البارافينات تتفاعل سريعاً مع الكلور مكونة مشتقات عديدة من الكلور من بينها (Methyl chloride)، Ethyl chloride Carbontetra chloride, Chloroform.

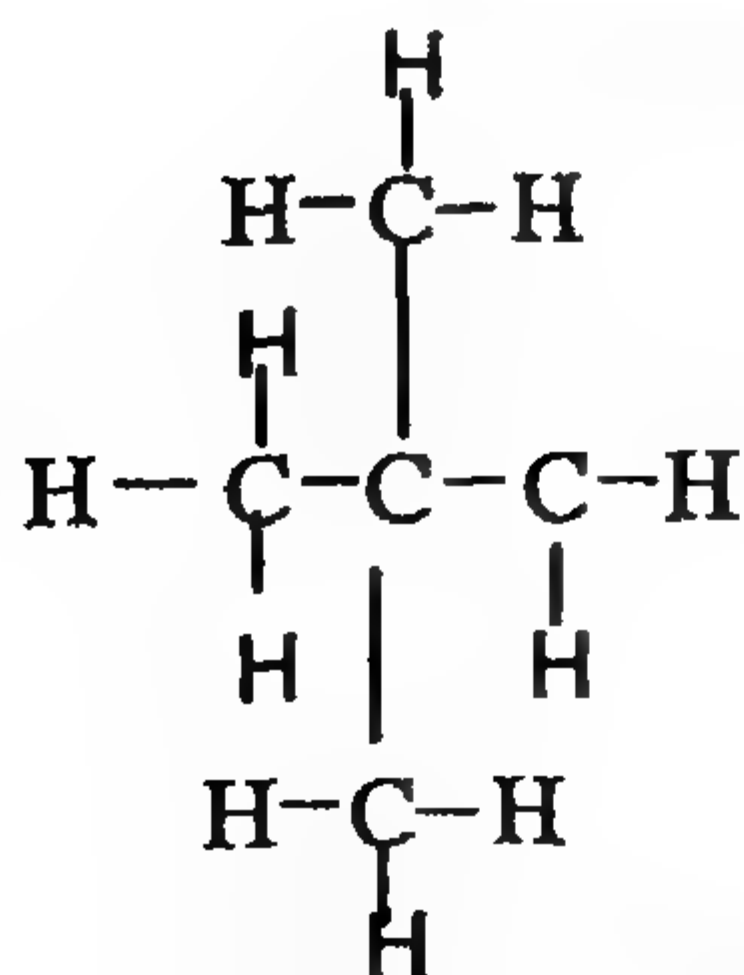
البارافينات تذوب في كثير من السوائل العضوية ولكن ليس في الماء .



Pentane



Iso pentane



Tetrameth Methane

الأولوفينز (Olefins)

أبسط أنواع الأولوفينز هو الإيثيلين (C_2H_4 Ethylene) الذى يحتوى على ذرتين من الكربون متصلين معاً برابط مزدوج (Double bond) وبالتالي فإنه يكون مركب غير مشبع. الإيثيلين هو واحد من التسلسلات الهيدروكربونية ذات البناء المتشابه. ولكن، ليس كما هو فى حالة تسلسلات البارافيين، حيث رباط ذرات الكربون يكون متماسكاً خلال التسلسل، والأولوفينات لها رباط واحد مزدوج (only one double bond) مهما كان عدد ذرات الكربون فى التسلسل الكلى. مع زيادة عدد ذرات الكربون فى سلسلة الأولوفين، فإنه يظهر العديد من الأيزوميرات (Isomers)، تماماً كما فى حالة البارافينات. الأولوفينات تكون بلمرات تحت الظروف الملائمة للضغط والحرارة حيث يرجع لها العديد من المنتجات الصناعية المخلقة.

باستثناء الإيثيلين (Ethylene)، بروبيلين (Propylene)، بيوتيلين (Butylenes) والتي هى غازات، فإن الأولوفينات الأعلى تكون سوائل، مع ارتفاع درجة حرارة الغليان مع زيادة المحتوى من الكربون. بسبب ازدواج الرباط الكربونى فإن الأولوفينز تعتبر أكثر تفاعلية ونشاطاً مقارنة بالبارافينات، حيث تتحد سريعاً مع الكلور، البروم، بروميد الهيدروجين، حامض الكبريتيك، ..الخ. الأولوفينز يمكن تحويلها إلى البارافينات بالهدرجة فى وجود عامل وسيط.

أحماض البيوكلوراس، الهيبوبروماس تحويل الأولوفينز إلى مركبات البروموهيدرين، الكوروهيدرين Bromohydrins and chlorohydrins على التوالى.



أكسدة الأولوفينز تنتج (Glycols)



الطلب الكبير على الإيثيلين تحقق من خلال عمليات التكسير لغازات التكسير ومنتجات التكسير الأخرى.

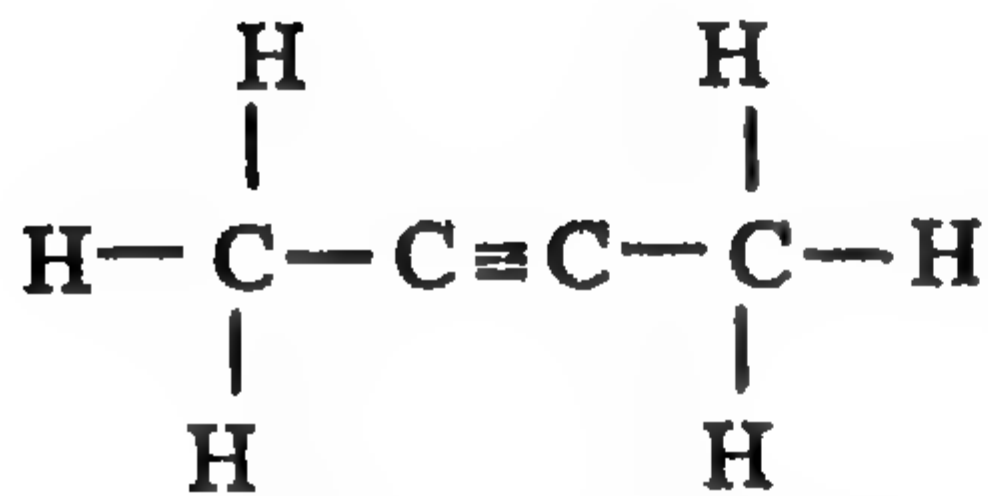
الأسيتلين : (Acetylenes)

الأسيتلين ($\text{CH}\equiv\text{CH}$ - Acetylene) هو أبسط مركب فى سلسلة هيدروكربونات الأسيتلين، الذى يحتوى على عدد اثنين من ذرات الكربون متصلين معاً برباط ثلاثى (C_2H_2) وبالتالي فإن المركب يكون غير مشبعاً. مثل الإيثيلين فإن الأسيتلين مركب تثبيت للعديد من المركبات المتماثلة فى البناء فى التسلسل. لاحظ أنه بالرغم من عدد

ملحق (1) كيمياء الوقود الحفري

الكربون في التسلسل، فإن الذى يظهر فى الأسيتلين هو رباط ثلاثى واحد (only one triple bond).

حتى عدد ذرات الكربون 12 ($C_{12}H_{22}$) فإن الأسيتلين (Acetylenes) تكون فى شكل غازات، أو فى شكل سوائل شديدة التبخر ذات رائحة مميزة. هذه المركبات تكون مركبات معدنية سريعاً مثل ($C_2 Ag_2$ - Silver acetylide) وكذلك ($C_2 Cu_2$ - Copper acetylide) الاستينيات تتأكسد بسرعة وتتحول إلى مركبات التى تحتوى على عدد أقل من الكربون مقارنة بمواد التفاعل الأصلية. وهى تتحد مع الأوزون لتكون (Ozonides).

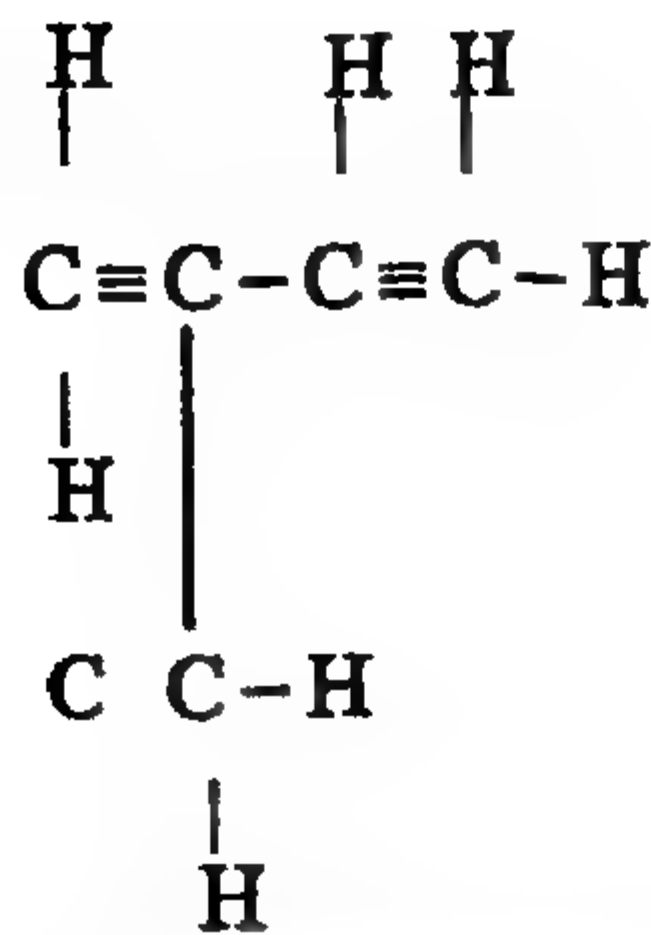


غاز الأسيتلين مركب هام فى إنتاج العديد من المركبات الصناعية. عادة يتم إنتاج كلاً من Acetylene , Ethylene بالتحلل الحرارى عند درجة الحرارة العالية (Pyrolysis) وذلك لمنتجات التكرير، حيث تكون من إنافتا إلى القطرات المتوسطة. وفى بعض العمليات من الإيثان Ethane إلى زيت الغاز (gas oil).

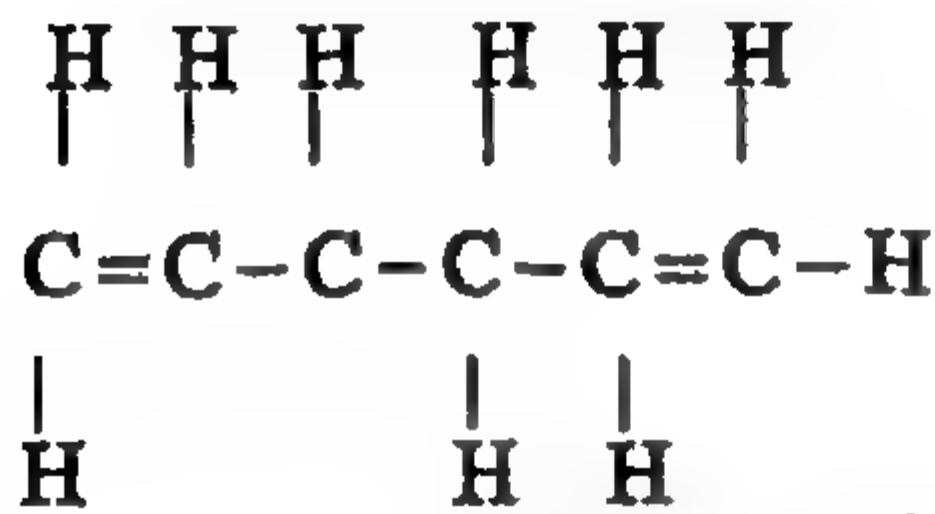
: (Diolefins)

الداى أوليفينز يحتوى فى التسلسل على عدد اثنين من الأربطة المزدوجة (2- Double bonds)، مثل (Isoprene) (Biallyl) الداى أوليفينز ذات أهمية فى تخليق الشعيرات واللدائن (Fibers and Elastomers).

الأيزو برين هو مركب إنتاجه غريز.



(Isoprene(Methylbutadiene))



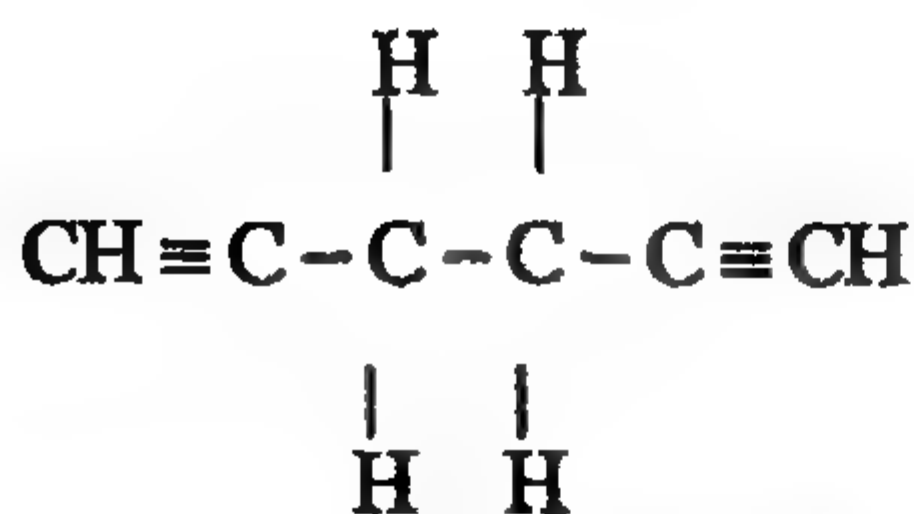
bi allyl(1.5 – Hexadiene)

بيوتاداي إين (Butadiene) :

Vinyl ethylene , BivinyI , Pyrrolylene, كذلك $\text{CH}_2 : \text{CH}.\text{CH}:\text{CH}_2$ Erethrene وهو أوليفين هام آخر وينتج تجارياً بإزالة الهيدروجين من البيوتين (Butane) من الغاز الطبيعي أو البترول. كذلك يصنع البيوتاداي إين من الكحول. ويستخدم هذا الغاز الذي لا لون له في إنتاج المطاط الصناعي، النايلون، البويات الغروانية المائية (latex). وفي صناعة الراتنجات.

دای أسيتلين (Di acetylenes) :

الدای أسيتلين يحتوى على عدد اثنين من الرباط الثلاثى (2 triple bonds) فى التسلسل كما فى المركب التالى:



Bipropr(1.5 – Hexadiene)

ملحق (1) كيمياء الوقود الحفري

داى اسيتلين ($\text{CH} \equiv \text{C} \cdot \text{C} \equiv \text{CH}$) (Butdiine) أو (Butadiyne) هو من بين هذه الدرجة للهيدروكرونز. كذلك فإن المركب الهام نو العلاقة هي $\text{CH}_3 \equiv \text{C} \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ - (Vinylacetylene).

الهيدروكربونز الحلقية: (Cyclohydro carbons)

يوجد العديد من مركبات الهيدروكربون الحلقية والتي تتراوح ما بين حلقة الثلاث كربون إلى السيكلوبروبين (C_3H_6) (Cyclopropane)، وحلقة الأربع كربون للسيكلوبيوتين (C_4H_8) (Cyclobutane) وحلقة الخمسة كربون للسيكلوبنتين (C_5H_{10}) (Cyclopentane) حتى حلقة ستة كربون للسيكلوهكزين (C_6H_{12}) (Cyclohexane) كالاتى:

حلقة 3 كربون C_3H_6

حلقة 4 كربون C_4H_8

حلقة 5 كربون C_5H_{10}

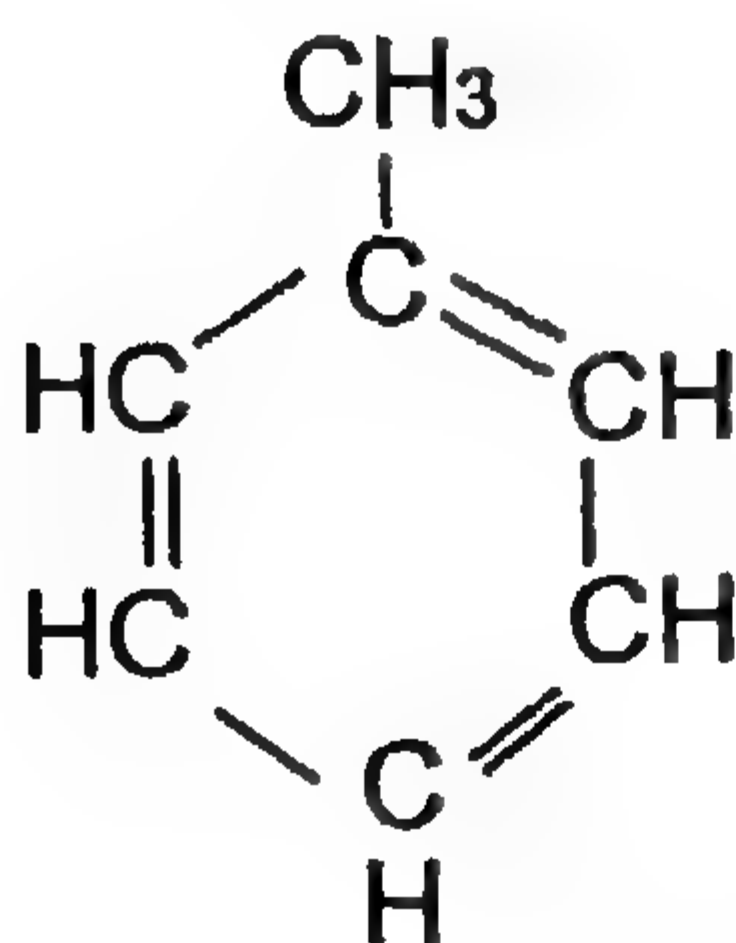
حلقة 6 كربون C_6H_{12}

تلك المركبات كلها بارفاينية أى أنها تحتوى على رباط واحد (Single bond) وهى مشبعة. السيكلوهكزين تحديداً من البتروكيماويات الهامة يوجد العديد من الأوليفينات الحلقية، متضمنة الأشكال الأيزوميرية (Isomeric forms) لـ (C_6H_8) (Cyclohexadiene)، ليمونين ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$) (Limonene).

: (Benzenoids)

الهيدروكربون من نوع البنزين، يسمى بنزينويد يتضمن أشكال بنائية مختلفة.

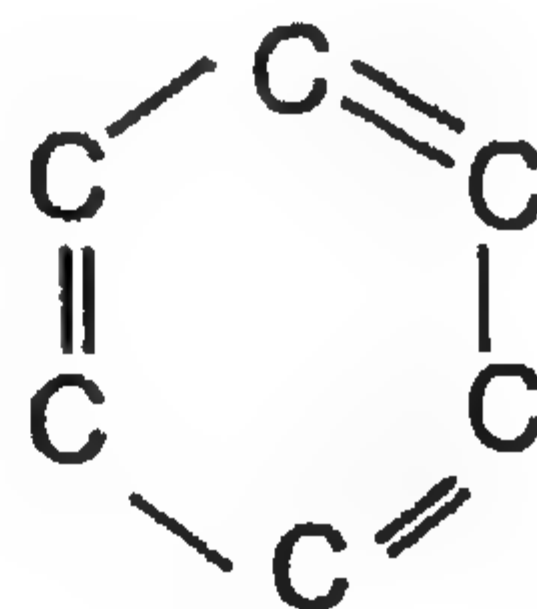
1- حلقة من 6 كربون مع ثلاثة أربطة فردية وثلاثة أربطة زوجية بين الكربون كالاتى:



تولوين $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$

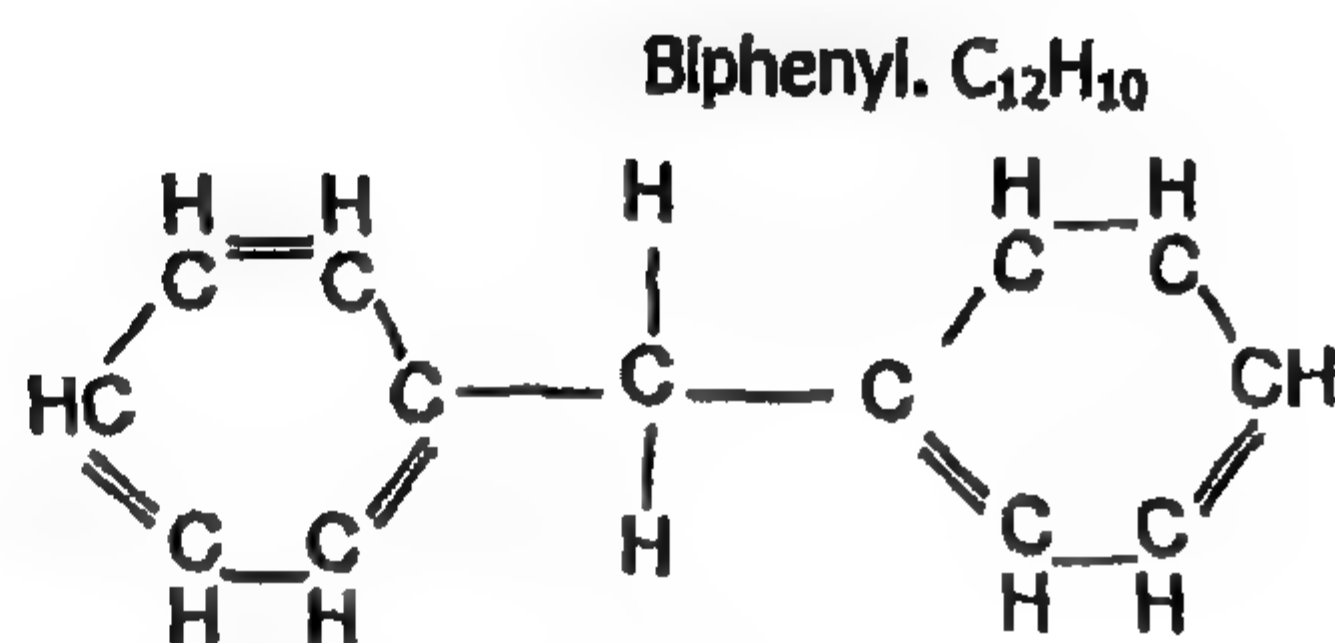
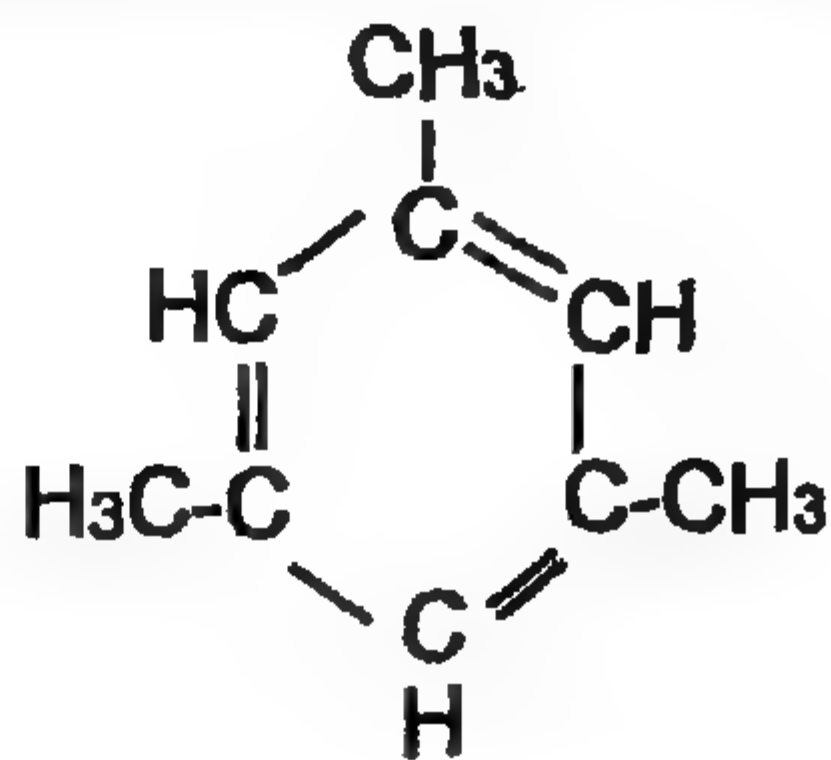
Methyl Benzene تولوين

(mesitylene) 1, 3, 5 trimethyl benzene



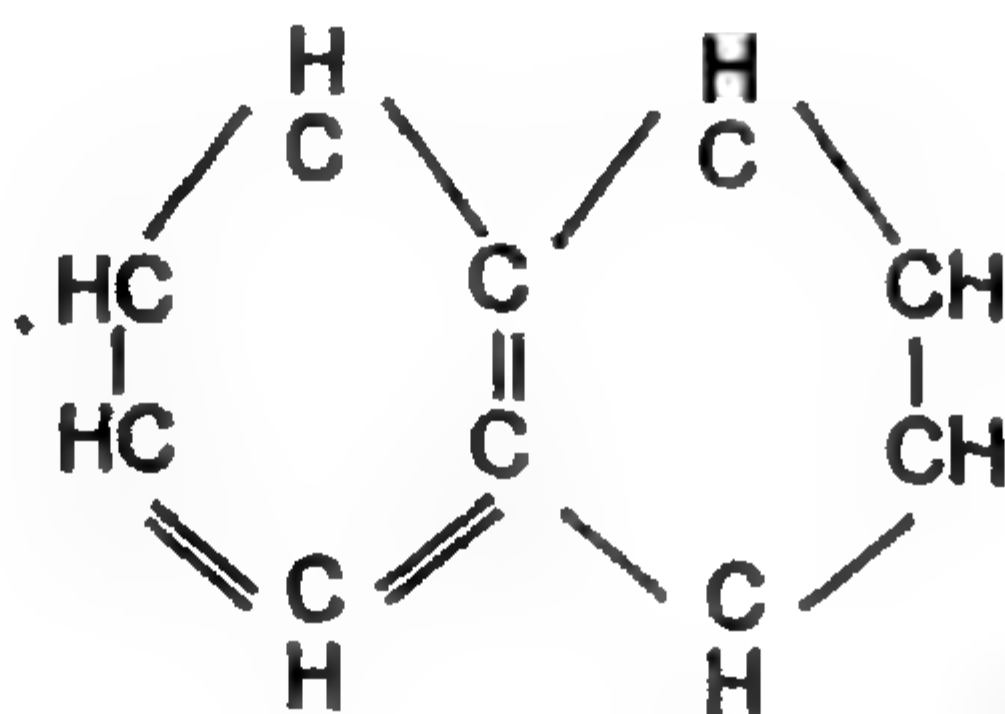
بنزين C_6H_6

2- حلقتين كل من 6 كربون حيث للرباط المتسلسل بينهما كالاتى:

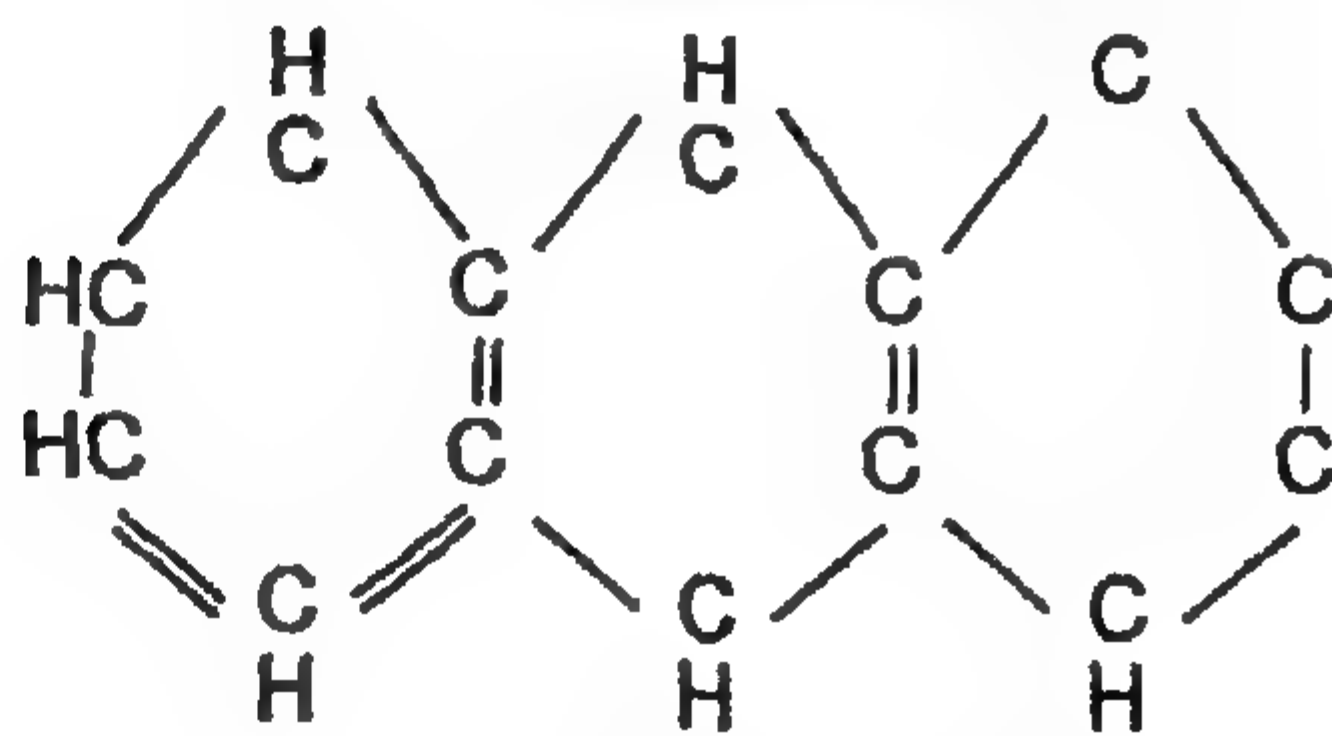


Diphenyl methane . $C_{13}H_{12}$

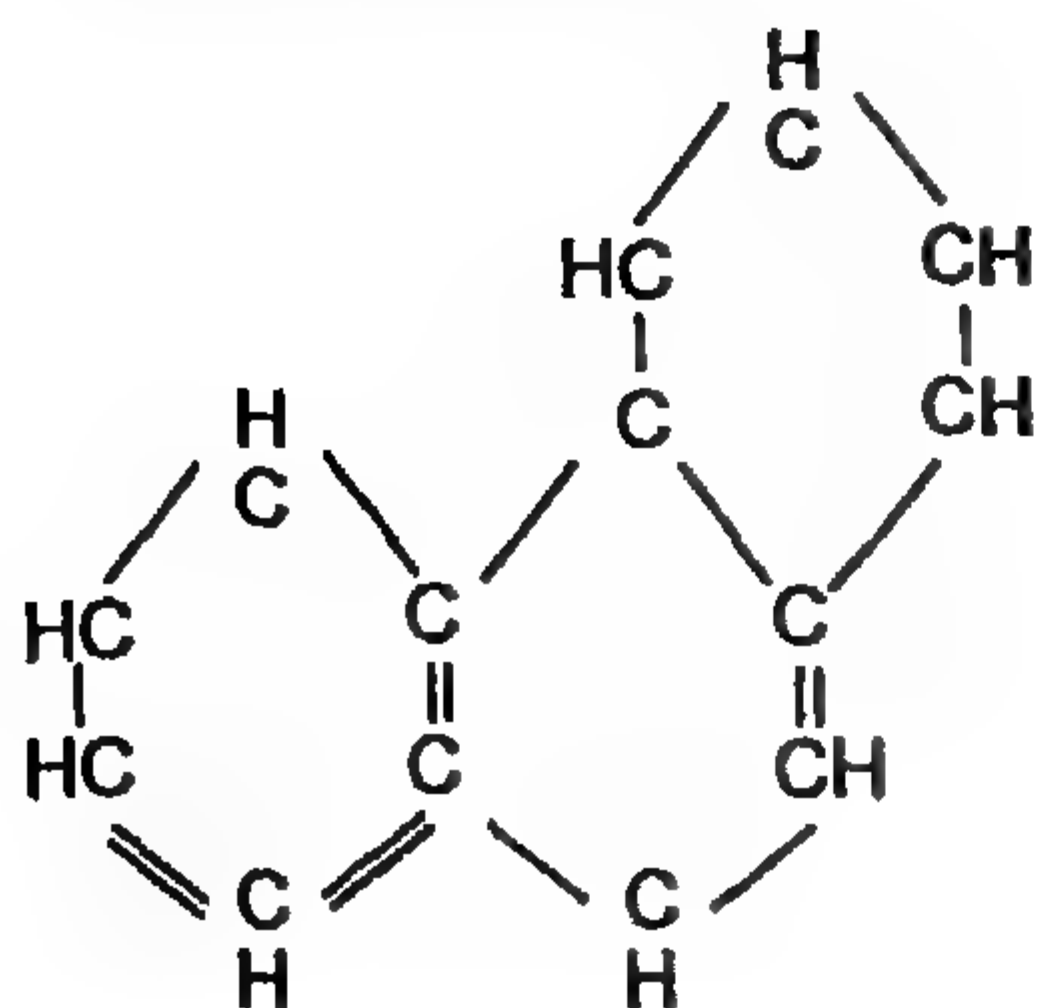
3- اثنتين أو ثلاث حلقات من ست كربون مرتبطة بواسطة اثنتين من الكربون بين الحلقات كالاتى:



Naphthalene. $C_{10}H_8$



Anthracene $C_{14}H_{10}$

Phenanthrene $C_{14}H_{10}$

(Isomeric with anthracene)

البنزين يحتمل أن يكون أهم الهيدروكربونات البنزينية (Benzenoid)، ذلك للعديد من المواد التي تصنع منه. كما هو الحال بالنسبة للميثان الذي يعتبر أساسى للعديد من المركبات الأليفاتية، لأن البنزين هو المادة الأولية لصناعة العديد من المركبات الأروماتية (Aromatics).

البنزين هو من منتجات أفران الكوك كما يصنع من البترول. فى عملية يمكن معالجة التولوين أو المواد الأروماتية (C_8) بالعامل الوسيط لإنتاج البنزين (Dealkylated).

بالإضافة إلى استخدامه كمادة كيميائية خام للعديد من الصناعات، فإن البنزين يعتبر مذيباً ممتازاً للمواد الشمعية، الراتنجات، المطاط، ومواد عضوية أخرى. كذلك فإن البنزين يعتبر من المكونات المضافة فى مختلف أنواع الوقود.

التولوين (Toulene) :

التولوين كذلك من منتجات فرن الكوك ويوجد كذلك فى البترول. يمكن إنتاجه بإزالة الهيدروجين من أجزاء البترول. بالإضافة إلى استخدامه فى العديد من المواد الكيميائية فإنه مذيب ممتاز ويضاف فى بعض أنواع الوقود لتحسين العدد الأوكتينى.

الإكزايلين : (Xylenes)

الإكزايلين مواد قابلة للاشتعال، سائلة ذات رائحة زكية ويوجد فى قار الفحم كخليط من ثلاث أيزوميرات. يتم الفصل بالتقطير الجزئى. الأكزايلين يمكن إنتاجه من المنتجات البترولية.

نفتالين : (Naphthalene)

النفتالين مادة صلبة بيضاء وهو واحد من المقطرات الثقيلة لقار الفحم كما ينتج بمعادلة الألكيل نفتالين بالعامل الوسيط. النفتالين النقي يستخدم كطارد للحشرات (العتة). كما تستخدم أنواع منه في صناعة الصبغات، الراتنجات، مواد الطلاء، وكمادة مساعدة في دباغة الجلود.

الأنثراثيت: (Anthracite)

الأنثراثيت يوجد في قار الفحم وهو مادة صلبة لا لون لها، له درجة حرارة انصهار 218°م. يكون مشتقات عديدة منها (Anthraquinone)، المستخدم كمادة صباغة.

الهيدروكربونات البنزينية (Benzenoid) هي مواد عالية التفاعلية، حيث العديد من المنتجات باستبدال الهالوجينات ومجموعات النيترو، ومشتقات أخرى.

الغاز الطبيعي (Natural gas)



1- مقدمة :

الغاز الطبيعي هو أحد مصادر الطاقة الهامة على مستوى العالم، وهو الوقود الأنظف والأكثر أماناً والأكثر إفادة من بين مصادر الطاقة الأخرى والغاز الطبيعي في الحالة النقية يكون لا لون له ولا رائحة، إلا أنه قابل للاشتعال، فعند حرقه ينتج كمية كبيرة من الطاقة، كما أنه وقود ذو احتراق نظيف وينبعث منه مستويات قليلة من المنتجات الضارة في الهواء. إن الحاجة إلى الطاقة قد رفعت الغاز الطبيعي إلى ذلك المستوى الهام في مجتمعنا وفي حياتنا.

الغاز الطبيعي هو خليط من غازات الهيدروكربون (Hydrocarbon) القابلة للاحتراق. بينما المكون الأولي للغاز الطبيعي هو غاز الميثان، إلا أنه يمكن أن يشمل الإيثين، البروبين، البيوتين، والبنتين. مكونات الغاز الطبيعي يمكن أن تتغير كثيراً، والجدول التالي يبين المكونات النمطية للغاز الطبيعي قبل تنقيته.

جدول (1/ب) مكونات الغاز الطبيعي قبل تنقيته

أنواع المواد	المكونات	النسبة المئوية %
هيدروكربونات بارافينية Parafinic hydrocarbons	الميثان الإيثان البروبين البيوتين البنتين الهكسين الهبتينات وأعلى C_7	70 - 98 % 1 - 10 % آثار - 5 % آثار - 2 % آثار - 1 % آثار - 0.5 % لا شيء - آثار
الهيدروكربونات الحلقية	مكيло بروبين سيكلو هكزين	آثار آثار
الهيدروكربونات الأروماتية	البنزين وخلافه	آثار
الغير هيدروكربونات	النيتروجين ثاني أكسيد الكربون	آثار - 1.5 % آثار - 1 %
	كبريتيد الهيدروجين الهليوم خلافه ماء	آثار آثار - 5 % آثار آثار - 5 %

في أحسن حالات النقاء، يكون الغاز الطبيعي دائماً هو غاز الميثان النقي. الجدول (2/ب) يبين بعض الخواص الطبيعية للمكونات الرئيسية للغاز الطبيعي.

جدول (3/ب) الخواص الطبيعية الهامة للمكونات الهامة للغاز الطبيعي

الاسم	الرمز الكيميائي	درجة حرارة الانصهار °م	درجة حرارة الغليان °م	الحالة عند 25 °م
الميثان	CH ₄	- 182.5 °م	- 164 °م	غاز
الإيثان	C ₂ H ₆	- 183.3 °م	- 88.6 °م	غاز
البروبين	C ₃ H ₈	- 189.7 °م	- 42.1 °م	غاز
البيوتين	C ₄ H ₁₀	- 138.4 °م	- 0.5 °م	غاز
البنتين	C ₅ H ₁₂	- 129.7 °م	36.1	سائل
الهكزين	C ₆ H ₁₄	- 95 °م	68.9	سائل
الهيبتين	C ₇ H ₁₆	- 90.6 °م	98.4	سائل
الأكتين	C ₈ H ₁₈	- 56.8 °م	124.7	سائل
نونين	C ₉ H ₂₀	- 51 °م	150.8	سائل

الغاز الطبيعي له استخدامات كثيرة، في المجالات التجارية والصناعية. يوجد الغاز الطبيعي في خزانات تحت سطح الأرض، عادة يكون الغاز الطبيعي مصاحباً برواسب من الزيت. توجد حقول الغاز لطبيعي على أعماق تصل إلى 15000 قدم من سطح الأرض.

شركات الإنتاج تبحث عن دليل لهذه الخزانات باستخدام تقنيات متقدمة التي تساعد في وجود مكان الغاز الطبيعي، وتقوم بحفر الآبار حيث يتم احتمال وجودها. بمجرد خروج الغاز من باطن الأرض فإنه يتم تنقيته لإزالة الملوثات مثل الماء، والغازات الأخرى مثل ثاني أكسيد الكربون، كبريتيد الهيدروجين، الرمال، والمركبات الأخرى. بعض الهيدروكربونات يتم إزالتها وبيعها كل على حدة، ومنها الإيثين، والبروبين، البيوتين. مخلفات أخرى يتم إزالتها كذلك، مثل كبريتيد الهيدروجين وثاني أكسيد الكربون. بعد التنقية يتم نقل الغاز الطبيعي النظيف خلال شبكة مواسير، حيث مواقع الاستخدام.

الغاز الطبيعي يمكن قياسه بعدة طرق، حيث يمكن قياسه بالحجم الذي يشغله عند درجة الحرارة والضغط العادي، والذي يعبر عنه عادة بالقدم المكعب أو بالمتري المكعب. شركات الإنتاج والتوزيع عادة تقيس الغاز الطبيعي بالآلاف من القدم المكعب (MCF)، أو بالملايين من القدم المكعب (MMCF) أو بالتريليون قدم مكعب (TCF) (التريليون = $10^{12} \times 1$). كذلك فإن الغاز الطبيعي يمكن قياسه كمصدر للطاقة مثل

بأقى مصادر الطاقة، عادة يقاس الغاز الطبيعي بالوحدات الحرارية البريطانية (Btu). القيمة الحرارية (Heating value) للغاز الطبيعي هى حوالى 1027 وحدة حرارية بريطانية (1027Btu). لكل قدم مكعب من الغاز الطبيعي.

أ- تكون الغاز الطبيعي :

الغاز الطبيعي هو من الوقود الحفرى (Fossil fuel) مثل زيت البترول والفحم، هذا يعنى أنه أساساً بقايا نباتات وطحالب وكائنات حيوانية وكائنات حية دقيقة التى عاشت منذ ملايين السنين. ولكن كيف أصبحت تلك الكائنات خليط من الغازات الغير حية.

تلك نظريات كثيرة نحو تكون سوائل البترول. ولكن يكون من الصعب الشرح الكامل لأصل تكون أى خزان جوفى لتلك السوائل. النظريات المقبولة هما النظرية الغير عضوية والنظرية العضوية.

طبقاً للنظرية الغير عضوية، يتفاعل الهيدروجين والكربون معاً تحت الضغط العالى ودرجة الحرارة العالية أسفل سطح الأرض حيث يتكون زيت البترول على عمق حتى 7500 قدم والغاز يتكون على عمق 15000 قدم، يتحول زيت البترول إلى الغاز (بتفكك سلسلة البوليمر). هذه الهيدروكربونات عندئذ تتحرك خلال المسام والجيوب الصخرية وتجتمع فى شكل خزانات جوفية.

النظرية العضوية المقبولة تنص على أن الهيدروكربونات كانت قد تولدت من مادة عضوية (الكائنات الحيوانية والنباتية الأرضية والبحرية) بفعل تأثير الضغط والحرارة خلال الزمن الجيولوجى. ترسبت طبقات من الطفل والطين الرملى على تلك الكائنات الميتة بعمليات مختلفة - حيث تصبب الأنهار كميات ضخمة من الطفل والطين نحو البحار والمحيطات، وتحمل الرياح الأتربة ومواد التربة.. الخ. تلك الطبقات تتراكم، حيث يحدث لها عملية الدمك والاندماج باستمرار بفعل وزن الطبقات المتتالية من الصخر الرسوبى. تحتجز رواسب الهيدروكربونات فى تلك الصخور الرسوبية (الحجر الرملى، الحجر الجيرى، الطين الصفحى أو الصلصال Shale)، ويمكن أن يتحرك من مكان تكونه خلال المسام المناسبه والتربة ذات النفاذية إلى مناطق تجمع مناسبة حيث تتراكم.

نوع المادة العضوية ودرجة الحرارة له تأثير هام على تكوين الزيت والغاز. بعض العلماء يعتقد أن النباتات الأرضية والحيوانات يغلب عليها إنتاج الغاز الطبيعي وخامات المادة الشمعية، بينما الكائنات البحرية هى التى تنتج خام البترول. نظراً لأن الأنهار تلعب الدور الرئيسى فى نقل مواد التربة إلى البحر، فإن دلنا الأنهار تكون هى

الأمكان المحببة لوجود الغاز. على نحو نموذجي، الرواسب الأعمق، الرواسب في الشقوق والفواصل القارية والغنية بالمواد العضوية الأرضية، تكون مكمورة بواسطة الرواسب البحرية الغنية بالمواد المائية. لذلك، فإنه لوحظ من الاستكشافات أن مادة تكون الغاز تكون عند القاع والمادة المكونة للزيت تكون إلى أعلا.

يعتقد أن مادة الهيدروكربون تتحرك عموماً إلى أعلا من مكان تكونها إلى مواقع التجمع والتراكم، حيث تحل محل مياه البحر التي كانت أصلاً تملأ المسام في الصخور الرسوبية. هذا التحرك إلى أعلا قد يعيقه وصول الزيت والغاز إلى طبقة صخرية غير مسامية التي تحتجز الخزان الجوفي.

ب- الغاز الطبيعي تحت الأرض :

إنه رغم الطرق العديدة التي يمكن أن يتكون بها غاز الميثان وبالتالي الغاز الطبيعي، فإنه عادة يوجد تحت سطح الأرض. ونظراً لأن الغاز الطبيعي له كثافة منخفضة جداً، فإنه بمجرد أن يتكون فإنه يرتفع نحو سطح الأرض خلال الصخور الصفائح المفكك ومواد أخرى. معظم هذا الميثان سوف يصعد ببساطة نحو السطح وينتشر في الهواء. ولكن، الكثير من هذا الميثان سيرتفع نحو التكوينات الجيولوجية التي تحتجز الغاز تحت سطح الأرض. هذه التكوينات تكون من طبقات صخرية مسامية (من نوع يشبه الأسفنج في امتصاصه واحتوائه للغاز)، مع وجود طبقة صخرية كثيفة وصماء أعلاها. تلك الطبقة الصخرية الصماء تحتجز الغاز الطبيعي تحت سطح الأرض. إذا كانت هذه التكوينات كبيرة، فإنها تحتجز كمية كبيرة من الغاز الطبيعي تحت الأرض يعرف بالخزان الجوفي للغاز الطبيعي.

توجد أنواع وأشكال وأحجام كثيرة للتكوينات الجيولوجية التي تكون الخزانات لتراكم الزيت والغاز مثل القبو والتشققات، الطبقات اللاتوافقية. لقد وجد أن الميثان يمكن أن يمتد مستقراً عند أعماق 40000 قدم وما فوقها.

ج- تاريخ الغاز الطبيعي:

الغاز الطبيعي ليس شيئاً جديداً، فكل الغاز الطبيعي الذي تم استخراج من تحت الأرض هو قديم منذ ملايين السنين. ولكن، طرق استخراج الغاز واستخداماته قد تم تطويرها.

قبل تفهم ما هو الغاز الطبيعي، فإنه كان يشكل سراً للإنسان أحياناً، بعض الأنشطة مثل الإضاءة والإشعال التي تقوم بحرق الغاز الطبيعي الذي يتسرب من تحت القشرة

الأرضية. هذا أوجد شكل غير مألوف وهو خروج النيران من جوف الأرض حيث يحترق الغاز الطبيعي عند تسريه من تحت سطح الأرض.

هذه النيران قد حيرت معظم الحضارات القديمة، وكانت الأساس في كثير من الأساطير والخرافات والمعتقدات. أحد أهم وأشهر أنواع هذه النيران المنبعثة من جوف الأرض وجدت في الحضارة اليونانية القديمة والهند وبلاد فارس. لعدم قدرتهم على أسباب هذه النيران، فقد اعتبرت أنها إلهية وأنها خارقة للطبيعة. ولقد ظل هذا الاعتقاد حتى 500 سنة قبل الميلاد حين اكتشف الصينيون استخدام طاقة هذا اللهب والاستفادة به. مع وجود الأماكن حيث يتسرب الغاز نحو السطح، فقد كون الصينيون خطوط مواسير للخام من نبات الخيزران لنقل الغاز حيث استخدم لغليان ماء البحر لفصل الملح ولتحليه المياه لاستخدامها في الشرب.

بريطانيا كانت أول دولة استخدمت الغاز الطبيعي على المستوى التجارى. حوالى 1785 كان الغاز المنتج من الفحم يستخدم لإنارة المنازل، وكذلك في إضاءة الشوارع. خلال معظم القرن العشرين، استخدام الغاز الطبيعي على وجه الحصر كمصدر للإضاءة، بدون بنية تحتية من خطوط المواسير كان من الصعب نقل الغاز بعيداً، أو إلى المنازل للاستخدام فى التدفئة أو الطهى. معظم الغاز الطبيعي الذى أنتج فى هذا الحين كان مصنعاً من الفحم، والذى كان يقاوم بالغاز الطبيعي المنقول من البئر. قرب نهاية القرن التاسع عشر ومع استخدام الكهرباء، حيث تحولت الإضاءة بالغاز إلى الإضاءة بالكهرباء. وقد أدى هذا إلى منتجى الغاز للنظر نحو استخدامات جديدة للمنتجات. فى عام 1885، اخترع روبرت بنزن Rober Bunsen، ما هو معروف الآن بموقد بنزن. حيث أعد تجهيز لخلط الغاز الطبيعي مع الهواء بنسب صحيحة، بما ينتج عنه لهب الذى يمكن استخدامه بأمان فى مجال الطهى والتسخين. اختراع لهب بنزن أوجد فرص جديدة نحو استخدام الغاز الطبيعي فى أمريكا وفى كل العالم. اختراع تجهيزات الثيرموستات لتنظيم درجة الحرارة سمح بالاستخدام الأفضل لإمكانات الغاز الطبيعي، وذلك من خلال ضبط درجة حرارة اللهب والتحكم فيها.

أحد أول خطوط المواسير الطويلة تم إنشاؤه فى عام 1891، كان طول هذا الخط 120 ميل، وكان يحمل الغاز من وسط ولاية أنديانا إلى شيكاغو. ولكن، خط المواسير المبكر هذا كان بدائياً ولم يكن ذو كفاءة فى نقل الغاز الطبيعي. ولكن بعد نهاية الحرب العالمية الثانية حيث أدخلت تقنيات اللحام، ودفلة المواسير، والتجهيزات المعدنية التى مكنت من إنشاء خطوط مواسير يعتمد عليها.

بمجرد أن أصبح في الإمكان نقل الغاز الطبيعي، عندئذ تم اكتشاف استخدامات جديدة للغاز الطبيعي. وهذه شملت استخدام الغاز الطبيعي في التدفئة المنزلية واستخدامه في أجهزة الأفران. وسخانات المياه. بدأت الصناعة في استخدام الغاز الطبيعي وفي غلايات إنتاج البخار لتوليد الكهرباء. ولكن جعلت البنية التحتية لنقل الغاز سهولة الحصول على الغاز، حيث أصبح مصدراً منفصلاً للطاقة المفضل.

2. تصنيع الغاز الطبيعي (Processing of natural gas)

الغاز الطبيعي المستخدم بواسطة المستهلك يختلف كثيراً عن الغاز الطبيعي الذي يتم إنتاجه من باطن الأرض حتى رأس البئر. رغم أن تصنيع الغاز الطبيعي في كثير من الاعتبارات أقل تعقيداً عن تصنيع وتكرير الزيت الخام، إلا أنه من الأهمية قبل الاستخدام بواسطة المستهلك.

يتكون الغاز الطبيعي الذي يستخدمه المستهلك في معظمه من غاز الميثان. ولكن، الغاز الطبيعي عند رأس البئر، رغم أن معظمه من غاز الميثان، إلا أن الغاز الطبيعي الخام يأتي من ثلاثة أنواع من الآبار وهي:

آبار الزيت، آبار الغاز، آبار المتكثفات.

الغاز الطبيعي الذي يأتي من آبار الزيت يسمى الغاز المصاحب. هذا الغاز يمكن أن يوجد منفصلاً عن الزيت في التكوينات الأرضية (الغاز الحر) أو مذاباً في الزيت الخام (الغاز المذاب). الغاز الطبيعي من آبار الغاز والمتكثفات حيث يوجد القليل من خام الزيت أولاً يوجد يسمى الغاز الغير مصاحب (Non Associated). آبار الغاز تنتج الغاز الطبيعي الخام بينما آبار المتكثفات تنتج الغاز الطبيعي الحر بالإضافة إلى متكثفات الهيدروكربون الشبه سائلة (Semi-liquid condensate) مهما كان مصدر الغاز الطبيعي، بمجرد انفصاله عن الزيت الخام (في حالة وجوده) فإنه عادة يوجد في شكل خليط مع هيدروكربونات أخرى أساساً، الإيثان، البروبين، البيوتين، البنزين. هذا بالإضافة إلى أن الغاز الطبيعي يحتوي على بخار الماء، كبريتيد الهيدروجين (H_2S)، ثاني أكسيد الكربون، الهليوم، النيتروجين، ومركبات أخرى.

في الواقع، الهيدروكربونات المصاحبة المعروفة بسوائل الغاز الطبيعي (NGL's) (Natural gas liquids) يمكن أن تكون منتج ثانوي ذو قيمة في تصنيع الغاز الطبيعي. سوائل الغاز الطبيعي تشمل الأيثين، البروبين، البيوتين، الأيزوبيوتين، الجازولين الطبيعي. سوائل الغاز الطبيعي هذه تباع منفصلة ولها العديد من مختلف الاستخدامات،

بما فيها استعادة الزيت في آبار الزيت، توفير المواد الخام لمعامل تكرير الزيت أو مصانع البتروكيماويات، وكمصدر للطاقة.

بينما أن بعض العمليات المطلوبة يمكن تنفيذها عند أو قريباً من رأس البئر (عمليات حقليّة)، إلا أن التصنيع الكامل للغاز الطبيعي يحدث في مصنع عادة قريباً من منطقة إنتاج الغاز. الغاز الطبيعي المستخرج يتم نقله إلى وحدات التصنيع هذه خلال شبكة من خطوط مواسير التجميع ذات القطر الصغير، وكذلك ذات الضغط المنخفض. نظام التجميع المعقد يمكن أن يتكون من مواسير من آلاف الأميال، متصلين بمصنع التجهيز وبحوالي 100 بئر في المنطقة.

بالإضافة إلى العمليات التي تتم عند رأس البئر، وعند المصانع المركزية، فإن بعض العمليات الصناعية النهائية تتم أحياناً عند مصانع الاستخلاص المنتشرة. تلك المصانع يكون موقعها على نظم خط المواسير الرئيسي.

رغم أن الغاز الطبيعي الذي يصل إلى مصانع الاستخلاص المنتشرة هذه هو أصلاً من نوع خط المواسير، فإنه في حالات معينة مازال يوجد كميات صغيرة من سوائل الغاز الطبيعي، التي يتم استخلاصها عند المصانع المنتشرة.

أ- الفصل الحقلّي (إزالة الزيت والمتكثفات):

السوائل التي تتدفق من آبار الزيت عادة تشمل الغاز، واحد أو أكثر من المجالات السائلة، وأحياناً كميات صغيرة من المجالات الصلبة.

المجال السائل للهيدروكربون عادة يكون مصاحباً له مياه مالحة أو مياه مكثفة. فصل هذه المجالات عند رأس البئر عادة يكون مطلوباً. التطويرات لعملية الفصل التقليدية تم عملها لزيادة استعادة المتكثفات وكذلك لإزالة الرطوبة من الغاز.

الثلاث مراحل لوحدات الفصل عند رأس البئر تشمل. المرحلة الأولى والتي تتضمن فصل الماء من الغاز والتي تتم بواحد من طريقتين وهما الامتصاص أولاً بالادمصاص. في حالة الامتصاص يستخدم محلول الجليكول في مسار تدفقات الغاز حيث يتم امتصاص الماء من الغاز بواسطة محلول الجليكول. يتم فصل الماء من محلول الجليكول بالتسخين حيث الماء يتبخر عند 100°م، الجليكول عند 204°م. هذا الاختلاف في درجة حرارة الغليان يمكن من استعادة الجليكول وإعادة استخدامه.

إزالة الماء بالادمصاص. حيث يتم تمرير الغاز المطلوب تخفيف وإزالة الرطوبة منه على وعاء ادمصاص مدمج محتوي على خلايا منخولية من السيليكا جيل، الألومينا، حيث كلاً من الماء والهيدروكربونات العالية يتحدان بتفاعلات الادمصاص مع

مادة التجفيف. يتم إعادة الإصحاح والتجديد والتشيط لمادة التجفيف من أن إلى آخر بتمرير الغاز الساخن، عادة عند ضغط منخفض، خلال الطبقة. عندئذ يتم إزالة الماء والهيدروكربونات العالية من مادة الامصاص ويمكن فصلها من الغاز المجدد بالتبريد والتكثيف.

إذا كان المطلوب هو فقط إزالة الهيدروكربونات الأعلى، فإن المستخدم عادة هو الفحم المنشط (Active charcoal) كمادة لامتصاص. استخدام خلايا فصل جزئية (Molecular sieves) يمكن من فصل الماء، الهيدروكربونات، مركبات الكبريت وثاني أكسيد الكربون. ولكن، إكانيات مواد الامصاص الصلبة تكون غير كافية لإزالة المكونات الموجودة بتركيزات كبيرة جداً وهذه العمليات تستخدم عادة للتنظيف النهائي للغاز.

2. فصل سوائل الغاز الطبيعي : (Separation of NGL's)

الغاز الطبيعي القادم من البئر يحتوى كثيراً من سوائل الغاز الطبيعي والتي عادة يتم إزالتها. في معظم الحالات، تكون سوائل الغاز الطبيعي لها قيمة أعلا كمنتجات منفصلة، ولذلك يكون إزالتها من الغاز له عائد اقتصادي.

إزالة سوائل الغاز الطبيعي تحدث عادة في وحدة تصنيع مركزية مستخدمة تقنيات تشبه لتلك المستخدمة في إزالة الرطوبة من الغاز.

توجد خطوتان أساسيتان لمعالجة سوائل الغاز الطبيعي في تدفقات الغاز الطبيعي. أولاً، يجب استخلاص السوائل من الغاز الطبيعي. ثانياً، سوائل الغاز الطبيعي هذه يتم فصلها إلى مكوناتها الأساسية.

توجد طريقتان أساسيتان لإزالة سوائل الغاز الطبيعي من الغاز الطبيعي. وهما الامتصاص، وعملية الموسع لدرجات الحرارة المنخفضة (Cryogenic Expander).

طريقة الامتصاص (The Absorption method)

طريقة الامتصاص لاستخلاص سوائل الغاز الطبيعي تشبه إلى حد كبير عملية الامتصاص لإزالة الرطوبة والماء. الفرق هو أن مادة الامتصاص لسوائل الغاز الطبيعي (NGL's)، تكون مادة زيتية لها القدرة على امتصاص سوائل الغاز الطبيعي، كما في حالة استخدام مادة الجليكول لامتصاص الماء. قبل أن يلتقط الزيت أي من سوائل الغاز الطبيعي فإنه يسمى زيت امتصاص فقير (Lean absorption oil).

مع مرور الغاز الطبيعي في عكس الاتجاه في برج الامتصاص، فإنه يلتصق مع زيت الامتصاص الذي يمتص نسبة كبيرة من سوائل الغاز الطبيعي. زيت الامتصاص

الغنى يصير عندئذ محتوياً على سوائل الغاز الطبيعي حيث يخرج من قاع البرج. وهو الآن خليط من زيت الامتصاص، البروبين، البيوتانات، البنتانات والهيدروكربونات الثقيلة الأخرى. يتم تغذية الزيت الغنى فى المنقى (Stripper) (منجز الزيت الفقير)، حيث يتم تسخين الخليط إلى درجة حرارة أعلا من درجة حرارة غليان سوائل الغاز الطبيعي، ولكنها أقل من تلك للزيت. هذه العملية تمكن من استعادة حوالى 75% من (Butanes)، 85-90% من (Pentanes)، والجزئيات الأثقل من تدفقات الغاز الطبيعي.

يمكن تطوير عملية الامتصاص السابقة لتحسين كفاءتها، أو بهدف استخلاص سوائل معينة من الغاز الطبيعي. فى طريقة الامتصاص بالزيت المبرد، حيث الزيت الفقير يتم تبريده بواسطة مبرد، عندئذ تزداد استعادة البروبين إلى 90%، وحوالى 40% من الأيثين يمكن استخلاصه من تدفقات الغاز الطبيعي. استخلاص سوائل الغاز الطبيعي الأثقل الأخرى يمكن أن يكون قريباً من 100% باستخدام هذه الطريقة.

طريقة التمدد بعد التبريد : The cryogenic expansion process

تستخدم كذلك طريقة التبريد لاستخلاص سوائل الغاز الطبيعي من الغاز الطبيعي، رغم أن طرق الامتصاص يمكن استخلاص معظم سوائل الغاز الطبيعي الثقيلة، إلا أن الهيدروكربونات الأخف مثل (Ethane) عادة يكون من الصعب استرجاعها من الغاز الطبيعي. فى حالات معينة يكون الأفضل من الناحية الاقتصادية ترك سوائل الغاز الطبيعي الخفيفة فى تدفقات الغاز الطبيعي. ولكن، إذا كان يفضل من وجهة النظر الاقتصادية استخلاص الإيثان والهيدروكربونات الأخف الأخرى، فإنه يلزم عندئذ استخدام طريقة التبريد (Cryogenic) للمعدلات العالية للاسترجاع. تتكون عمليات التبريد أساساً من خفض درجة الحرارة لسريان الغاز إلى حوالى 85°م.

يوجد عدد من الطرق المختلفة لتبريد الغاز إلى درجات الحرارة المطلوبة، ولكن أهم الطرق المؤثرة المعروفة هى طريقة التمدد التريبينى (Turbo expander process) فى هذه العملية تستخدم مبردات خارجية لتبريد تدفقات الغاز الطبيعي. عندئذ، تستخدم تريبين التمدد للتمد السريع للغازات الباردة، التى تسبب الانخفاض الكبير فى درجات الحرارة. هذا الانخفاض السريع فى درجة الحرارة يعمل على تكثف الإيثان والهيدروكربونات الأخرى فى تدفقات الغاز، بينما يظل غاز الميثان كما هو فى الحالة الغازية. هذه الطريقة تمكن من استعادة حوالى من 90 إلى 95% من الإيثان. الموجود أصلاً فى تدفقات الغاز.

استخلاص سوائل الغاز الطبيعي من تدفقات الغاز يحقق إنتاج غاز طبيعي أكثر نظافة وأكثر نقاءً، وكذلك، هيدروكربونات ذات قيمة اقتصادية والتي هي سوائل الغاز الطبيعي نفسه.

تقطير سائل الغاز الطبيعي : (Natural gas liquid extraction)

بمجرد إزالة سوائل الغاز الطبيعي من تدفقات الغاز، فإنه يجب فصلها عن بعضها البعض ليتمكن الاستفادة بها. العملية المستخدمة في هذا تسمى التقطير أو التجزئ (Fractionation). عملية التقطير أو التجزئ هذه مبنية على أساس اختلاف درجة حرارة الغليان لمختلف الهيدروكربونات في تدفقات الغاز الطبيعي. يحدث التقطير أساساً في مراحل تتكون من غليان وطررد الهيدروكربونات واحداً بعد الآخر. اسم وحدة تقطير معينة يعطى فكرة عن الغرض منها، حيث أنها تسمى بالنسبة للهيدروكربونات الذي يتم غليانه. إجمالى العملية يقسم إلى خطوات مع البدء بإزالة أخف سوائل الغاز الطبيعي. أجهزة التقطير أو التجزئ المعينة تستخدم طبقاً للتسلسل التالى:

- مزيل البروبين (Depropanizer) فى الخطوات التالية يتم فصل البروبين.
- مزيل البيروتين (Debutanizer) فى هذه الخطوة يتم غليان البيوتين، حيث يتحرك البنيتين (Pentanes) والهيدروكربونات الأثقل فى مجرى سائل الغاز الطبيعي.
- تفكك البيوتين: (Butane splitter or Deisobutanizer) فى هذه الخطوة يتم فصل البيوتينات العادة والأيزو (أى المماثل ISO).

3- إزالة الكبريت وثانى أكسيد الكربون :

بالإضافة إلى إزالة الماء والزيت وسائل الغاز الطبيعي، فإن واحداً من أهم عمليات تصنيع الغاز يشمل إزالة الغازات الحامضية (وهى الكبريت وثانى أكسيد الكربون). الغاز الطبيعي من بعض الآبار يحتوى على كميات كبيرة من كبريتيد الهيدروجين وثانى أكسيد الكربون. هذا الغاز يسبب الرائحة الكريهة التى يسببها المحتوى من الكبريت عادة يسمى الغاز الحامض (Sour gas). الغاز الحامض غير مرغوب فيه نظراً لشدة خطورة مركبات الكبريت الموجودة فيه، حتى أنه مميت فى حالة الاستنشاق. كما أن الغاز الحامض هذا يكون شديد العدوانية بالنسبة لتآكل وتلف المواد الهندسية.

يوجد الكبريت فى الغاز الطبيعي فى شكل كبريتيد الهيدروجين (H_2S) وعادة يعتبر الغاز حامضاً إذا زاد المحتوى من كبريتيد الهيدروجين عن 5.7 ملجرام/المتر المكعب

من الغاز الطبيعي. عملية إزالة كبريتيد الهيدروجين من الغاز الحامض عادة تسمى تحلية الغاز (Sweetening). العملية الأولية لتحلية الغاز الطبيعي الحامض تختلف عن عمليات إزالة الماء بالجليكول وامتصاص سائل الغاز الطبيعي. هذه العملية تستخدم محاليل الأمين لإزالة كبريتيد الهيدروجين. وتسمى هذه العملية بعملية الأمين (Amine process)، وقد تسمى (Girdler process) لعمليات تحلية الغاز. يتم دفع الغاز الحامض خلال برج الذي خلاله يتدفق محلول الأمين في الاتجاه المعاكس. هذا المحلول له شراهة نحو الكبريت، حيث يمتصه، ويحدث تفاعل كيميائي، ولذلك فإن هذا هو الفرق بين هذه العملية وإزالة الرطوبة من الغاز الطبيعي، هنا يحدث الامتصاص مع التفاعل الكيميائي. ويوجد نوعان أساسيان من محاليل الأمينات المستخدمة وهما (MEA) (Monoethanolamine)، (DEA) (Diethanol amine). أى من هذين المركبين في الحالة السائلة يمتص مركبات الكبريت وتأثر أكسيد الكربون من الغاز الطبيعي عند مروره خلالها. الغاز الخارج يكون خالياً من مركبات الكبريت وبذا يفقد حالة الغاز الحامضية. كما في حالة عملية استخلاص سائل الغاز الطبيعي وإزالة الماء بالجليكول، فإن محلول الأمين المستخدم يمكن أن يعاد استخدامه (أى بإزالة الكبريت الممتص)، بما يمكن من معالجة غازات حامضية أخرى.

أنه على الرغم من أن عملية تحلية الغاز الحامض تشمل عملية امتصاص الأمين، فإنه من الممكن كذلك استخدام مواد تجفيف صلبة مثل (Iron sponges) الحديد الأسفنجي لإزالة الكبريت وثاني أكسيد الكربون.

الاستخدام في الصناعة:

الغاز الطبيعي له العديد من الاستخدامات، حيث يوفر المكونات الأساسية للعديد من المنتجات مثل البلاستيك، الأسمدة، موانع التجمد (Anti-Freeze)، والمنسوجات. في الواقع فإن الصناعة هي أكبر مستخدم للغاز الطبيعي. الغاز الطبيعي هو ثاني مصدر للطاقة المستخدم في الصناعة حيث يلي الكهرباء. الإضاءة هي الاستخدام الرئيسي للطاقة في قطاع الصناعة، والتي تحتاج إلى كم كبير من الكهرباء في هذا القطاع.

الاستخدامات الصناعية للغاز الطبيعي كثيرة ومتعددة، فهي تشمل نفس الاستخدامات المنزلية والصناعية كالتدفئة والتبريد والطهي. كذلك فإن الغاز الطبيعي يستخدم في معالجة المخلفات والحرق، المعالجة للمعادن وخاصة للحديد والصلب، التجفيف وإزالة الرطوبة، صهر الزجاج، وتصنيع الطعام، كوقود لغلايات إنتاج البخار في الصناعة. كذلك فإن الغاز الطبيعي يستخدم كمادة خام لتصنيع العديد من المنتجات

الكيمائية. الغازات مثل البيوتين، الإيثين، يمكن استخلاصها من الغاز الطبيعي لاستخدامها كمادة خام لتصنيع الأسمدة والمنتجات الدوائية.

الغاز الطبيعي هو من دعائم تصنيع الميثانول، والذي له استخدامات صناعية كثيرة. يتم تحويل الغاز الطبيعي إلى ما يعرف بالغاز المخلق والذي هو خليط من الهيدروجين وأكاسيد الكربون المتكونة خلال عملية تعرف بإعادة الصياغة بالبخار (Steam reforming). في هذه العملية يتم تعريض الغاز الطبيعي لعامل وسيط حفاز الذي يسبب الأكسدة للغاز الطبيعي عند التصاقه ببخار الماء. هذا الغاز المخلق بمجرد تكوينه، يمكن أن يستخدم في إنتاج الميثانول (C_2H_5OH) وهو الكحول الميثيلي (Methyl alcohol)، والذي بالتالي يستخدم لإنتاج كيماويات مثل الفورمالدهايد، حامض الخليك (Acetic acid) و (Methyl, tertiary butyl ether) المستخدم كمادة مضافة ليصبح حرق الجازولين أكثر نظافة. كذلك يستخدم الميثانول كمصدر وقود في خلايا الوقود.

تكنولوجيات مؤشر الندى : (Dew pointing technologies)

التكثيف التراجعي أو العكسي عرف منذ فترة طويلة أنه يحدث عند حالات الخزان، وكذلك يحدث عند حالات التصنيع وذلك طبقاً لدراسات سلوك البخار - السائل. هذه الظاهرة أظهرت أنه في حالة انخفاض الضغط، يتكون السائل. كلما كان الهيدروكربون زائداً في الثقل (Heavier)، كلما زادت درجة حرارة نقطة الندى مع انخفاض الضغط. منحنى الـ (Cricondenthem) لنقطة الندى يتحدد أساساً بطبيعة المكون الأثقل في الغاز بخلاف الكمية الكلية للمكون الثقيل في التغذية بالغاز. عند نقل الغاز في خطوط المواسير، يجب مراعاة السيطرة على تكوين السوائل من الهيدروكربونات في نظم خطوط المواسير. تكثف السائل هو مشكلة في القياس، خفض الضغط والتشغيل الآمن. كذلك فإن تكثف السائل يمكن أن يكون مشكلة كبيرة نحو تدفق مجالين وضخ السائل. لمنع تكون السوائل في نظام يكون من الضروري التحكم في نقطة ندى الهيدروكربون لتكون تحت ظروف تشغيل خط المواسير. نظراً لأن ظروف تشغيل خط المواسير عادة يتم تحديدها عادة بالتصميم والاعتبارات البيئية فإن تدفق المجال الواحد يمكن تأكيده فقط بإزالة الهيدروكربونات الثقيلة من الغاز.

الفصل عند درجات الحرارة المنخفضة (Low temperature separation)

هذه الطريقة يمكن استخدامها لخفض نقطة الندى للهيدروكربون في حالة توفر الضغط الكافي، فإن الإزالة يمكن تنفيذها بواسطة التبريد بالتمدد (Expansion refrigeration) في وحدة الفصل عند درجات الحرارة المنخفضة

(LTSU). نظام التبريد بالتمدد يستخدم تأثير (Joule - thornson Effect) لخفض درجة حرارة الغاز عند التمدد. هذا الانخفاض في درجة الحرارة ينتج عنه ليس فقط تكثف سائل الهيدروكربون ولكن تكثف الماء كذلك، حيث يزال الماء في شكل الهيدريت (Hydrates) في هذه العملية، إذابته وإزالته. لذلك، فإن العملية يمكن أن تحقق نقطة ندى لكل من الماء والهيدروكربون في وحدة واحدة. قد يدفع الغاز عالي الضغط أولاً خلال سخان. هذا السخان، عادة يكون غير مطلوب طبقاً لحالات الغاز. عندئذ يدخل الغاز مواسير (Coil) المبادل الحراري في قاع وحدة الفصل (Separator) حيث يحدث تبريد للغاز بالتبادل مع السائل المكثف والهيدريت. أي ماء أو مكثفات منتجة عند هذه النقطة يتم إزالتها في وحدة الفصل عالية الضغط. الغاز من وحدة الفصل يتم عندئذ مبادلتها الحرارية مع مخرج الغاز المنتج لزيادة التبريد.

درجة الحرارة يجب التحكم فيها عند هذه النقطة لمنع تكون الهيدريت في المبادل. الغاز من هذه النقطة يمر خلال محبس خفض الضغط حيث يحدث تمدد جول - ثومسون (Joule-thomson expansion). سائل الهيدروكربون والهيدريت (Hydrates) الناتج من هذا التمدد يسقط نحو قاع جهاز الفصل ذو درجة الحرارة المنخفضة. يتم صهر الهيدريت ويتم إزالة كلاً من الماء والمكثف (Condensate) بواسطة التحكم في المنسوب. الغاز الذي يترك وحدة الفصل له نقطة ندى مساوية لدرجة حرارة وضغط وحدة الفصل. نقط الندى لكل من الهيدروكربون والماء التي تم الحصول عليها بهذه العملية تتحدد بفرق الضغط المتاح وكذلك مكونات غاز التغذية. نظام الفصل عند درجة الحرارة المنخفضة (LTS) يمكن استخدامه فقط حيث يتوفر الضغط الكافي لأداء العمل المطلوب والفصل. وهذه عملية جيدة في حالة إمكانية إزالة الكافية للسائل عند ظروف التشغيل المتاحة. تطوير إضافي لهذه العملية هو بإضافة الجليكول بالحقن للغاز ذو الضغط المرتفع لتمكين الحصول على نقاط ندى منخفضة للماء عندما يكون الضغط المتاح محدوداً. استخدام الجليكول يوفر الحاجة لتسخين المجال السائل للفصل عند درجات الحرارة المنخفضة ويساعد في ضمان أنه سوف لا يحدث انسداداً للعملية بفعل تكون الهيدريت (Hydrates).

التبريد (Refrigeration)

عادة الضغط الزائد لا يكون متاحاً لتشغيل نظام الفصل عند الدرجات المنخفضة. البديل لنظام التبريد بالتمدد هو باستخدام نظام التبريد الميكانيكي لإزالة المكونات من الهيدروكربون الثقيل وخفض نقطة الندى للغاز. هذه العملية هي أساساً نفسها كتلك المستخدمة في استعادة سائل الغاز الطبيعي بالنقطير البسيط بالتبريد

(Straight refrigeration). ضغط الغاز يظل عموماً خلال العملية بما يسمح بهبوط ضغط المعدة. يتم التبادل الحرارى للغاز ثم تبريده بواسطة (Refrigeration chiller) إلى درجة حرارة معينة. يتم فصل السائل فى جهاز الفصل البارد. يتم ضبط درجة حرارة جهاز الفصل لتوفير مجال نقطة الندى المطلوب لمبيعات عمليات الغاز. مواصفات درجة الحرارة هذه يجب أن تأخذ فى الاعتبار الغاز الذى يعاد إتحاده (Recombined) من خطوة تثبيت الغاز وكذلك التغيرات فى ضغط التغذية للغاز. يجب الاحتياط فى هذه العملية لمنع الهيدريت. يمكن تنفيذ ذلك إما بتجفيف الداخل إلى الوحدة أو بتقوية عملية التجفيف بواسطة وحدة تبريد. استخدام الحقن بالجليكول هو عادة الأكثر تكلفة ضمن وسائل التحكم فى نقاط الندى. السلبية الوحيدة هى أن التبريد يجب أن يعمل لتنفيذ إزالة الرطوبة. إذا كانت الرغبة هى تشغيل إزالة الرطوبة عند توقيات بدون تبريد، عندئذ فإنه تستخدم وحدات منفصلة.

د- التثبيت : (Stabilization)

أحد المشاكل نحو استخدام وحدات التحكم فى نقطة الندى لكل من التمدد والفصل عند درجة الحرارة المنخفضة ونظم التبريد الميكانيكى هى التخلص من السوائل المزالة. السوائل يجب أن يتم إزالتها بالبنق (Flashing) إلى الضغط المنخفض أو باستخدام عامود التثبيت. عند بنق المتكثفات إلى ضغط منخفض، فإنه تتطلق الهيدروكربونات الخفيفة والتى يمكن التخلص منها فى نظام الوقود الغازى. عامود التثبيت يمكن أن ينتج منتج بتوعية أعلا وتحكم أفضل. مثبت المتكثفات عادة عبارة عن عامود التغذية من أعلا الذى يعمل عند ضغط منخفض من الفاصل البارد (Cold separator) وله إعادة غليان (Reboiler) لإنتاج منتج ذو ضغط بخار موصف. البخار الصاعد إما أن يرسل إلى الوقود أو إعادة ضغط وإضافته على مبيعات الغاز. العامود يحتوى على إما صوانى أو حشو لتوفير انتقال الكتلة الضرورى لتثبيت التغذية بالسائل. بعد التثبيت يتم تبريد المنتج وإرساله إلى الحفظ.

التقطير البسيط بالتبريد : (Straight refrigeration)

عملية التقطير البسيط بالتبريد هى عملية مرنة عند استخدامها فى استعادة سائل الغاز الطبيعى. كما تم توضيحه فى الفصل السابق، فإن العملية يمكن أن تستخدم ببساطة لاحكام نقطة الندى عند الحاجة إلى استعادة متوسطة للسائل. وكذلك فإن هذه العملية يمكن أن تستخدم لاستعادة البروبين (Propane)، وفى حالة الغازات الغنية، الاستعادة للكميات مقبولة من الإيثين. مستوى الاستعادة يعتبر دلالة قوية لضغط

التغذية بالغاز، مكونات الغاز، ومستوى درجة الحرارة على وحدات التبريد. عموماً، الكفاءة العالية للاستعادة يمكن تحقيقها بالغاز الغنى الذى يتم التغذية به. تستخدم عملية التقطير البسيطة بالتبريد عادة مع نظام حقن الجليكول. هذا النمط يكون محدداً طبقاً للزوجة الجليكول عند درجة حرارة العمل عند درجات الحرارة المنخفضة. كذلك، التبريد يتم توفيره بتبريد البروبين والذى يتحدد عند - 44° فهرنهايت عند الضغط الجوى، وبذا فإن درجة حرارة العمل هي عند - 40° فهرنهايت. بهدف النزول بدرجة حرارة التصنيع، فإنه يجب اعتبار نظام التجفيف للتدفقات القادمة وبديل التبريد. كما فى حالة استعادة البروبين، لمستوى معين من درجة الحرارة، يمكن الحصول على كفاءة استخلاص أعلا مع الغاز الغنى (Richer gas). ولكن استعادة الأيثين ما يزيد عن 30% يمكن تخفيفها مع الغاز الفقير (Lean oil).

امتصاص الزيت الفقير : (Lean oil absorption)

الامتصاص هو عملية طبيعية حيث بخار جزئ المكونات من الهيدروكربون الأخف تتحول إلى المحلول مع سائل الهيدروكربون الأثقل (مثل Decane, Nonane والأثقل) وتتفصل عن مسار الغاز. العملية يمكن أن تعمل عند درجات الحرارة العادية إذا كان المرغوب فقط هو سوائل الغاز الطبيعى الأثقل. نظام التبريد يساعد على استعادة منتجات الهيدروكربون الأخف مثل (Ethane), (Propane). سائل الامتصاص (الزيت الفقير) عادة يكون خليطاً من المركبات من البارافينات (Paraffinic) ذات وزن جزيئى ما بين 100 إلى 200. عمليات امتصاص الزيت الفقير له ميزه أن جهاز المص (Absorber) يمكن أن يعمل عند ضغط تغذية للغاز مع أدنى فقد فى الضغط فى تدفقات الغاز التى تخرج من العملية. المصانع سواء بالتبريد أو عند درجة الحرارة العادية تصنع من الصلب الكربونى. هذا النوع من العمليات استخدم منذ أواخر القرن العشرين ومازال يستخدم حتى الآن. ولكن، معظم مصانع الزيت الفقير قد توقفت أو تم استبدالها بواسطة الأحداث من نظم التقطير بالتبريد أو التمدد التريبنى. عملية الزيت الفقير تحتاج إلى معدات تصنيع ضخمة مع متطلبات زائدة من الطاقة. وحدات امتصاص الزيت الخفيف مازالت تستخدم فى كثير من عمليات التكرير.

الزيت الفقير المبرد : (Refrigerated Lean oil)

الشكل الحقيقى للمعدة يتغير طبقاً لمختلف غاز التغذية واستعادة المنتج. الغاز الخام يدخل مدخل جهاز الفصل من أعلا حيث يتم فصل سوائل الدخول. عندئذ يدخل الغاز سلسلة من المبادلات الحرارية حيث غاز العملية البارد والمبرد يقلل من درجة حرارة

غاز التغذية. هذا الانخفاض في درجة الحرارة ينتج عنه تكثف الهيدروكربونات الأثقل في مدخل الغاز. يتم عندئذ تغذية الغاز إلى قاع وحدة المص حيث يتدفق إلى أعلا على عكس اتجاه تدفق الزيت الفقير الذي يتم إدخاله عند قاع العامود. كذلك فإن الزيت الفقير قد تم تبريده للمساعدة في امتصاص سائل الغاز الطبيعي. هذا العامود له صواني أو مواد حشو الذي يزيد من الالتصاق بين الغاز والزيت الفقير.

الزيت الفقير يمتص طبيعياً الهيدروكربونات الأثقل من الغاز. المكونات الأخف تظل في الغاز تاركة أعلا العامود الماص. الزيت الغني يتدفق إلى وحدة الزيت الغني بالتخلص من غاز الميثان (ROD) (Rich oil demethanizer) حيث تستخدم الحرارة لتدفق الزيت الغني لدفع الهيدروكربونات الأخف إلى الخارج التي تم امتصاصها. بعض من الزيت الفقير البارد يتم تغذيته كذلك إلى أعلا وحدة الزيت الغني بالتخلص من غاز الميثان (ROD) لمنع الفقد في سوائل الغاز الطبيعي المرغوبة من الزيت الغني. الزيت الغني من وحدة التخلص من غاز الميثان. يتم عندئذ إدخاله إلى برج التقطير أو الغلاية.

تعمل الغلاية عند ضغط منخفض وتتطلق سوائل الغاز الطبيعي من الزيت الغني بالاتحاد ما بين خفض الضغط وإضافة الحرارة في الغلاية. عمل الغلاية له حساسية بالنسبة لعمل كل المصنع نظراً لأن تلك ليست فقط النقطة حيث ينتج المنتج المطلوب، ولكن نوعية الزيت الفقير من قاع العامود يعتبر هام في امتصاص سوائل الغاز الطبيعي في وحدة الامتصاص. التبريد المطلوب لكل من الزيت والغاز ومدخول الحرارة إلى سحب الميثان من الزيت الغني (ROD) والغلاية هما معايير المفتاح الذي يجب إحكامه لعمل وحدة تصنيع الزيت الفقير بكفاءة.

عملية استخلاص الإيثان : (Ethane extraction process)

يستخدم كلاً من التحكم في نقطة الندى ونظم التبريد الميكانيكي في التطبيقات حيث يكون المطلوب الاستعادة المتوسطة والعالية للبروبين. بهدف الحصول على أعلى استعادة للبروبين والاستعادة للإيثان، يكون المطلوب درجة حرارة منخفضة. عموماً، عملية تصنيع الغاز الطبيعي تعتبر عمليات التبريد أنها تتم عند أقل من -50° فهرنهايت، للتغذية بالغاز كمثال. بهدف الحصول على درجات الحرارة هذه، فإنه يستخدم كلاً من ضغط التمدد والتبريد (Pressure expansion). توجد ثلاث طرق عامة التي يمكن استخدامها للحصول على الحالات الضرورية لتحقيق معدلات استعادة عالية للإيثان هي:

1. تمدد J-T (T-T Expansion)

2. وحدة التمدد التربينية Turbo Expander.

3. التبريد الميكانيكي (Mechanical refrigeration)

كل من تلك العمليات استخدم بنجاح، مع أن التمدد التربينى هي العملية الشائعة لاستعادة الإيثان. أحد المعايير الأساسية لاستعادة الميثان والمنتجات الأثقل هي تأثير الاستخلاص على المحتوى من الوحدات الحرارية (BTU) للغاز المتبقى. نوعية المكونات في الغاز (Feed gas) له تأثير على مستوى استعادة الإيثان والتي يمكن أن تكون مستهدفة في المصنع. استعادة البروبين يمكن أن تتغير قليلاً طبقاً للاختبار الصحيح لشكل العملية.

تمدد J-T : J-T Expansion

استخدام تأثير جول ثومسون (J-T Joule Thomson) لاستعادة السوائل هو بديل جيد في كثير من التطبيقات. المفهوم العام هو تبريد الغاز بتمدد الغاز خلال محبس J-T باستخدام التبادل الحراري المناسب وفرض ضغط كبير خلال محبس J-T، فإنه يمكن الحصول على درجة حرارة البرودة بما ينتج عنه كفاءة استخلاص عالية. الفرق الرئيسي بين تصميم J-T وأجهزة التمدد التربينية (Turbo expanders) هي أن تمدد الغاز يكون ثابت الحرارة أى بدون فقد أو اكتساب حرارة (Adiabatic) خلال المحبس. في وحدة التمدد التربينية يتبع التمدد قريباً من ممر تساوى القصور الحراري (Isentropic path). لذلك، فإن تصميم J-T يميل إلى أن يكون أقل كفاءة لكل وحدة طاقة استخدمت عن التمدد التربينى. عملية J-T لا تقدم بعض المميزات على التمدد التربينى وعمليات التبريد في الحالات الآتية:

1- معدلات الغاز البطيئة واستعادة متوسط الإيثان.

2- يمكن تصميم العملية بدون معدة دوارة.

3- مجال متسع للتدفقات.

4- سهولة التصميم والتشغيل.

J-T المبرد : Refrigirated J-T

في بعض الحالات تكون التغذية بالغاز ليست عند الضغط الكافى أو أن الغاز يكون غنياً بالهيدروكربونات القابلة للسيولة. عندئذ يمكن إضافة التبريد الميكانيكى إلى عملية J-T لزيادة كفاءة الاستعادة. الغاز في هذا التصميم يتم تمدده قبل جهاز الفصل البارد

(Cold separator). مكان محبس J-T يعتمد على ضغط الغاز ومكوناته. ميزة التبريد هي أنه يمكن استخدام ضغط تغذية منخفض، أو البديل، يمكن تشغيل وحدة إزالة الميثان (Demethanizer) عند ضغط أعلا وبذا خفض ضغط المتبقى. عملية J-T، سواء كانت بالتبريد أو بدون تبريد، توفر عملية بسيطة، مرنة للاستعادة المتوسطة للإيثان. وهي تستخدم عادة في حالة التدفقات الصغيرة للغاز حيث عدم الكفاءة يمكن قبولها لخفض تكاليف التشغيل والتكاليف الرأسمالية.

عمليات التمدد التريبيعي (Turbo Expander processing)

العملية السائدة لاستعادة الإيثان هي عملية وحدة التمدد التريبيعي (Turbo Expander). هذه العملية تستخدم ضغط غاز التغذية لإنتاج التبريد المطلوب بالتمدد عبر التربين. وحدة التمدد التريبيعية تستعيد الشغل المفيد من تمدد هذا الغاز. التقليدي هو وجود اتصال بين وحدة التمدد (Expander) وضغط طرد مركزي (Centrifugal compress) لإعادة ضغط الغاز المتبقى من العملية. نظراً لأن التمدد قريباً من تساوى القصور الحراري (isentropic)، فإن تربين التمدد يخفض درجة حرارة الغاز إلى حد كبير أكثر من التمدد عبر محبس J-T. العملية كما يتخيل أصلاً تستخدم تغذية علوية (Top feed)، إزالة الميثان بدون ارتجاع (Non Refluxed Demethanizer). نظراً للحاجة لزيادة مستويات الاستعادة فإنه تم تطوير تصميمات بديلة. التركيز في هذا التصميم هو نحو إنتاج ارتجاع (Reflux) لوحدة إزالة الميثان للحصول على درجات حرارة أكثر انخفاضاً واستعادة أعلا للإيثان. عملية التمدد التريبيعي استعملت في مجالات واسعة لظروف العملية، بالإضافة إلى مشروعات استعادة الإيثان، فإنها تستخدم عادة كعملية للاستعادة العالية للبروبين. العملية يمكن تصميمها للتحويل من استعادة الإيثان إلى عملية رفض الإيثان (أي عدم استعادته) مع أدنى تغيرات تشغيل.

العملية التقليدية : (Conventional process)

يتم أولاً تبريد الغاز الجاف مقابل الغاز المتبقى واستخدامه في التسخين الجانبي لوحدة إزالة الميثان (Methanizer). بالإضافة مع التغذية بالغاز الغني، فإنه عادة يكون المطلوب التبريد الميكانيكي لزيادة التبريد للغاز. الغاز البارد يتم إرساله إلى وحدة الفصل على البارد (Cold separator) حيث يتم فصل السائل المكثف، وتريزه (Flashed) وتغذيته إلى الجزء الأوسط من وحدة إزالة الميثان (Demethanizer). البخار يتدفق خلال وحدة التمدد التريبيعية ويغذى أعلا العمود (Top column). محبس J-T يتم إقامته بالتوازي مع وحدة التمدد. هذا المحبس يمكن استخدامه لتداول تدفقات

الغاز الزائدة أعلا من تصميم وحدة التمدد أو يمكن استخدامه لكل التدفق في حالة خروج وحدة التمدد (Expander) من الخدمة. في هذا الشكل يكون استعادة الإيثان في حدود 80% أو أقل. كذلك، العمل عند درجة حرارة منخفضة لتعظيم الاستعادة. عادة ظروف الضغط العالي ودرجة الحرارة المنخفضة تكون قريباً من النقطة الحرجة للغاز بما يجعل العملية غير مستقرة. مشكلة أخرى مع هذا التصميم هي وجود CO_2 والذي يمكن أن يتجمد عند درجات حرارة التشغيل المتاحة في العملية. نقط التصميم الحرجة هي مخرج وحدة التمدد (Expander) والمراحل العليا القليلة لوحدة إزالة الميثان.

عملية التبريد المختلط : (Mixed refrigerant process)

استخدام عملية التبريد المختلط هي بديل جيد لعملية التمدد الترييني. استخدمت هذه العمليات على نطاق واسع لتصنيع الغاز الطبيعي المسال ودرجة أقل في استعادة سوائل الغاز الطبيعي. أحد الخواص للعملية هي أن درجة الحرارة المنخفضة يمكن تحقيقها مع خفض الكبير في ضغط الغاز الداخل. التبريد يمكن عمله كلية. بالتبريد الميكانيكي أو بخليط من التبريد والتمد. إذا كان ضغط الدخول يتوقع بوحدة التمدد التريينية، عندئذ فإن البديل الاقتصادي يكون عملية التبريد المختلط. في هذه الحالة، يتم تبريد غاز التغذية إلى درجة حرارة برودة جهاز الفصل حيث يرسل السائل إلى وحدة إزالة الميثان كما في حالة عملية وحدة التمدد. الأبخرة العلوية يتم تقسيمها والغالبية ترسل خلال وحدة التمدد إلى الجزء العلوي لوحدة إزالة الميثان. جزء من الغاز يتم تبريده بعد ذلك في المبادل الحراري الرئيسي وإرسالها إلى أعلا وحدة إزالة الميثان أو المسترجع (Reflux). البديل هو أن وحدة التمدد الترييني يمكن عدم استخدامها (إيعادها) وإجمالي التدفق يتم تبريده في المبادل الرئيسي وتغذيته إلى وحدة إزالة الميثان. الغاز المتبقى يتم تبادله مع التغذية في المبادل الحراري الرئيسي. يتم توفير التبريد بواسطة نظام تبريد مختلط واحد مصمم لتوفير حالات درجة الحرارة المنخفضة الضرورية. المبرد يكون أساساً، خليط من الميثان، الإيثان، البروبين مع بعض من المكونات الأثقل طبقاً لظروف التصميم. الاعتبار الحساس للتصميم هو استمرار مكونات المبرد أثناء عمل الوحدة.

نقل الغاز الطبيعي : (Transportation of Natural Gas)

أ- خطوط المواسير والغاز الطبيعي المسال:

النقل هو من الاعتبارات الهامة في تداول الغاز، ذلك لأن الاحتياطات هي عادة بعيدة عن الأسواق الرئيسية. معظم الغاز يتم نقله بواسطة خطوط المواسير وتوجد شبكة مطورة في الاتحاد السوفيتي السابق، أوربا، أمريكا الشمالية.

ولكن في الحالة الغازية يكون الغاز الطبيعي ضخم - خطوط مواسير ذات الضغط العالي يمكن أن تنقل حوالى خمس كمية الطاقة في اليوم، والتي يمكن أن تنقل في خط مواسير الزيت، ولكن تسير بسرعة أعلا. عند تبريد الغاز إلى -160 م، فإنه يصبح سائلاً وأكثر اندماجاً، حيث يشغل 1 : 600 من الحجم الأصلي للغاز. لذلك فإنه عند النقل إلى مسافات بعيدة يكون نقل الغاز في الحالة السائلة ذو جدوى اقتصادية. وهي عادة الوسيلة الوحيدة لنقل الغاز عبر البحار والمحيطات.

الحاجة إلى نقل الغاز لمسافات طويلة عبر البحار والمحيطات أدى إلى تطوير تجارة الغاز الطبيعي المسال. كانت أول شحنة بحرية على أساس التجربة في أول الستينيات من القرن الماضى ما بين الولايات المتحدة والمملكة المتحدة، ولكن في عام 1964 كان أول مشروع تجارى لنقل الغاز من الجزائر إلى المملكة المتحدة. منذ ذلك الحين، أصبحت تجارة الغاز الطبيعي المسال تنمو بانتظام وكونت نسبة زائدة من التجارة العالمية.

الجدول الآتى هو نتيجة منطقية لتجارة الغاز الطبيعي المسال في مقابل نقل الغاز في خطوط المواسير خلال الـ 30 عاماً الماضية. تجارة الغاز الطبيعي المسال وفرت مرونة أكثر وخفض الاعتماد على عناصر ثلاثة للمستوردين (4/ب)

العام	1970	1975	1980	1985	1990	2000	2001
الغاز الطبيعي المسال	2.79	13.05	31.34	50.88	72.14	137.20	143
خط المواسير	42.93	112.32	169.64	177.97	235.29	519.50	536.7

الوحدة 10⁹ متر مكعب

من وجهة النظر الاقتصادية المساحة هي العامل الرئيسى الذى يحدد طريقة نقل الغاز الطبيعي سواء باستخدام خطوط المواسير أو باستخدام الغاز الطبيعي المسال. من الواضح أن الطرق السهلة حيث نقطة الانكسار التى بعدها يتم استخدام الغاز الطبيعي المسال هي حوالى 8000 كيلو متر، أو في حالة الطرق الصعبة تكون 2600 كيلو متر. لذلك فإنه يمكن استنتاج أن نقل الغاز الطبيعي المسال ليس فقط ينمو ويزداد ولكن يأخذ أهمية زائدة، بالنسبة للنقل البحرى فإنه يوفر للدول ميزة استراتيجية نحو الاعتماد على خطوط المواسير التى تقام على مختلف الأراضى لمختلف الدول (كمثال خط مواسير الغاز الطبيعي من روسيا الاتحادية إلى البرتغال، حيث يمر خلال مالا يقل عن 5 أو 6 دول).

تقنيات أخرى لتحويل الغاز: منافس للغاز الطبيعي المسال

1- تجهيزات تحويل الغاز إلى سائل :

تحويل الغاز سواء الطبيعي أو المخلوق، إلى منتجات سوائل البترول كانت منذ عام 1920، عندما تم اكتشاف طريقة فيشر ترويش. ولكن، مثل هذا الوقود المخلوق كان منقطع تاريخياً. ولكن في السنين القليلة، حدث خفض في تكاليف تحويل الغاز إلى الحد حيث أصبح الإنتاج الصناعي مجدي. تجهيزات تحويل الغاز إلى سائل وفرت الفرصة لتوفير كلاً من الاحتياجات الحجمية والنوعية لوقود سائل عالي النقاء في الخط مع نمو الطلب على وقود الديزل في العالم المتقدم. بتحويل الغاز الطبيعي إلى وقود سائل مخلوق، فإن وقود الديزل يمكن أن يخترق الأسواق العالمية لنقل الوقود بسرعة ويوفر نسبة كبيرة من إمدادات الديزل خلال العقد القادم. كذلك فإن تجهيزات تحويل الغاز إلى سائل يمكن أن تنتج وقود الطائرات (Jet A-1 Kerosene) وكذلك البنزين.

2- الميثانول Methanol

تكنولوجيا تحويل الغاز الطبيعي إلى الميثانول عرفت منذ فترة طويلة، ولكن قليلاً من المخططيين يعتبر هذا البديل تجارياً للغاز المتوحد (ليس له بديل). البديل لتحويل الغاز الطبيعي هو تحويل الميثانول إلى الأوليفينات (Methanol - to Olefins) (MTO) والذي ينتج مواداً كيميائية وسيطة مثل الإيثيلين (Ethylene)، البروبيلين. التقنيات موجودة قبل ذلك، ولكن لا يوجد مصنع للإنتاج التجاري. العملية لها ميزة خفض تكاليف التشغيل مقارنة بالتكسير التقليدي للأوليفينات من أجل الإيثيلين ولكن التكاليف الرأسمالية مرتفعة، بما لا يشجع الاستخدام التجاري لهذه التقنية في القريب.

3- دايميثيل إيثر:

(Dimethyl Ether (DME) Or Dimethoxy methane (DMM)

بينما طريقة فيشر - ترويش تنتج خام مخلوق (Synthetic crude) والذي عندئذ يتم تكريره إلى منتجات بترول مخلوقة، عمليات المزج أو التشبع بالأكسجين (Oxygenate processes)، باستخدام الغاز الطبيعي كمادة خام، إنتاج الميثانول (DMM) (DME)، عادة ينتج على خطوتين - أولاً يتم تحويل الغاز إلى الميثانول ثم تحويل الميثانول إلى (DME). DMM/DME يمكن خلطه إلى الديزل لإنتاج نوعية أفضل، ووقود نقل نظيف. في توليد الطاقة يكون DME نظيفاً مثل إعادة تحويل الغاز الطبيعي المسال إلى الحالة الغازية وعلى الأساس الحجمي له قيمة حرارية أعلا (Higher calorific value).

هذه الأشكال المسالة للغاز الطبيعي لها سلبيتان كبيرتان. أولاً DMM/DME يتوقع أن يكون ذو تكلفة رأسمالية عالية. السلبية الثانية وربما الأكثر صعوبة للتحويل، هي أن إنتاج DME/DMM يتضمن فقد كبير في الطاقة في جزئي التحويل، من الغاز إلى الميثانول والميثانول إلى DMM/DME، مع حتى 20% من فقد الغاز في عملية التصنيع تلك.

الغاز الرطب : (Gas Hydrates)

الغاز الرطب ينتج من الحجز الطبيعي للغاز الطبيعي في بناء يشبه الثلج، مع خفض أحجام الغاز بحوالي 150 ضعف (مقارنة لأكثر من 600 ضعف للغاز الطبيعي المسال). إذا كان نظام النقل يمكنه تحريك هذا الغاز بينما يظل في شكل الثلج (ICE). فإنه يمكن أن يستخدم في الأسواق الصغيرة وينقل لمسافات صغيرة. كذلك، رواسب الغاز المائي (الرطب) الكبيرة معروفة أنها توجد في المناطق البحرية في كل العالم وسوف تمثل مصدراً مستقبلياً لاحتياطيات الغاز الغير تقليدية.

فهرس

- مقدمة..... ٥
- مقدمة تسويات الوقود..... ٧

الباب الاول : الوقود الصلب

- الفصل الأول : الخشب ، الفحم النباتي ، الخشب نصف متفحم ، فحم المستنقعات..... ٢٣
- الفصل الثاني : أصل ومكونات وخصائص الفحم الحجري..... ٣١
- الفصل الثالث : علم وصف الفحم وتصنيفه..... ٥١
- الفصل الرابع : غسل الفحم..... ٥٥
- الفصل الخامس : تخزين الفحم - الأكسدة - والاحتراق التلقائي..... ٧٥
- الفصل السادس : الوقود المسحوق..... ٨٣
- الفصل السابع : استخدامات الفحم..... ٨٧
- الفصل الثامن : دراسة مقارنة للوقود والصلب والسائل والغازي..... ٨٩
- الفصل التاسع : اختيار الفحم لمختلف الاستخدامات..... ٩٥
- الفصل العاشر : المواد المعدنية في الفحم - تكوين الرماد والخبث..... ٩٩
- الفصل الحادي عشر : خواص واختبار الفحم..... ١٠٥
- الفصل الثاني عشر : تصنيف الفحم..... ١٢٧
- الفصل الثالث عشر : كربنة الفحم وتصنيع الكوك وإستعادة المنتجات الجانبية..... ١٣٧

الباب الثاني : الوقود السائل..... ١٧٥

- الفصل الرابع عشر : قولبة الوقود..... ١٧١
- الفصل الخامس عشر : البترول..... ١٧٧
- الفصل السادس عشر : تصنيع الزيت الخام..... ١٩٣

- الفصل السابع عشر : التفسير الحرارى والعامل الوسيط (التحفيزى) ٢٠١
- الفصل الثامن عشر : التهذيب الكيماوى - الحرارى بالعامل الوسيط ٢٢٥
- الفصل التاسع عشر: البلمرة ، الألكة و الأزمنة ٢٣٧
- الفصل العشرون : تنقية المنتجات البترولية ٢٥١
- الفصل الواحد والعشرون : خواص المنتجات البترولية ٢٧٥
- الفصل الثانى والعشرون : وقود قار الفحم ٣٠٧
- الفصل الثالث والعشرون : مقدار عدم الضبط للوقود السائل ٣١٣
- الفصل الرابع والعشرون : الوقود السائل من الفحم بالهدرجة / السيولة ٣٢٣
- الفصل الخامس والعشرون : أنواع وقود سوائل أخرى ٣٢٧
- **الباب الثالث : الوقود الغازى** ٣٣٩
- الفصل السادس والعشرون: الميثان ، غاز الخشب ، غاز الصرف الصحى والغاز البترولى المسال وغازات التكرير ٣٤١
- الفصل السابع والعشرون : الغاز الطبيعى ، الغاز البترولى المسال، وغازات التكرير ٣٥١
- الفصل الثامن والعشرون : الغاز المنتج (غاز المولدات) وغاز الماء ٣٥٥
- الفصل التاسع والعشرون : غاز الفرن العالى ، فرن الكوك وغاز المحول ٣٦٧
- الفصل الثلاثون : غاز الفحم من عمليات تخويز الفحم ٣٨١
- الفصل الواحد والثلاثون : غاز الزيت من عمليات تخويز الزيت ٣٩٧
- **الملاحق : ملحق رقم (أ) كيمياء الهيدروكربونات** ٤٠٣
- **ملحق (ب) الغاز الطبيعى** ٤١٧

دار الكتب العلمية للنشر والتوزيع

٥ شارع الشيخ ريحان - عابدين - القاهرة

٢٧٩٥٤٢٢٩ ☎

www.sbh-egypt.com

e-mail : sbh@link.net

Scientific Book House

دار الكتب العلمية للنشر والتوزيع

٥ شارع الشيخ ريحان - عابدين - القاهرة

٢٧٩٥٤٢٢٩ ☎

www.sbh-egypt.com

e-mail : sbh@link.net

Scientific Book House

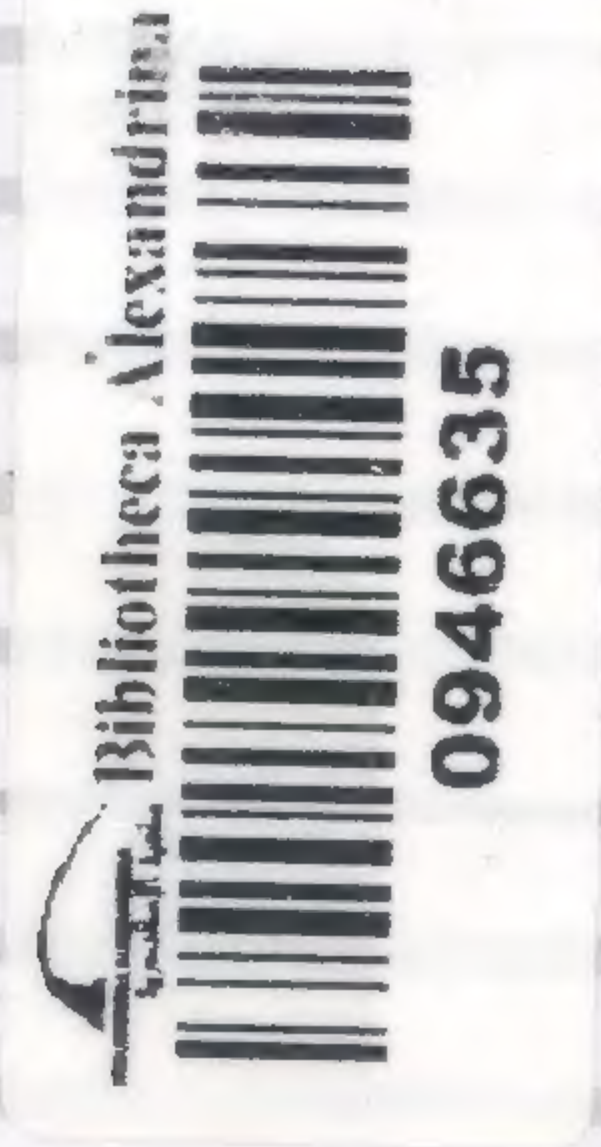
هذا الكتاب

كيمياء الوقود الحفري (الفحم - البترول - الغاز)
هى من الموضوعات ذات الأهمية الكبيرة للمهندسين
والدارسين فى مجالات الهندسة الكيميائية
والميكانيكية والميتالرجية.

وقد تم ترجمة هذا الكتاب وتنقيحه لإثراء المكتبة
العربية بالإصدارات ذات الأهمية الكبيرة للتخصصات
الهندسية فى مجال الدراسة والتصميم والتنفيذ.
والله الموفق



جمال خليفه



ISBN 978-977-287-886-4



9 789772 878864

دار الكتب العلمية للنشر والتوزيع

٥٠ شارع الشيخ ريجان - عابدين - القاهرة

٢٧٩٥٤٢٢٩ ☎

www.sbhegypt.org

e-mail: sbh@link.net